

Reaktionen des Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carbens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl Pöhlmann

aus Eschwege

Marburg 1967

Reaktionen des Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carbens



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl Pöhlmann

aus Eschwege

Marburg 1967

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 2.6.67

Tag der mündlichen Prüfung: 28.6.1967

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

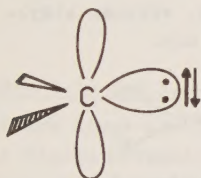
Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	2
2.1. Alkylcarbene	2
2.2. Bildungsweise von Alkylcarbenen	6
2.2.1. Zersetzungsreaktionen	6
2.2.2. Eliminierungsreaktionen	7
3. Darstellung der Ausgangsstoffe	10
3.1. cis-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan	10
3.2. trans-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan	11
3.3. cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-5-diazomethan	11
3.4. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan	12
3.5. cis- trans- Isomere des Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-systems	12
4. Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben	16
4.1. Identifizierung der Reaktionsprodukte	18
4.2. α - Eliminierung von HCl	20
4.2.1. Konformation	21
4.2.2. Hydrierte Produkte	22

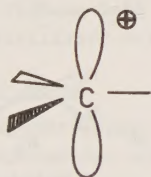
4.2.3.	Alkylwanderung	24
4.2.4.	Cyclopropan-Olefin-Konkurrenz	25
4.3.	Photolytische Diazozersetzung	26
4.4.	Katalytische Zersetzung der Diazoverbindung	30
4.4.1.	Metallsalzkatalyse	30
4.4.2.	Protonenkatalyse	32
4.5.	Zusammenfassung	34
5.	Experimenteller Teil	35
5.1.	Physikalische Meßmethoden	35
5.2.	Darstellung der Ausgangsmaterialien	36
5.3.	cis- trans- isomere Vergleichssubstanzen	50
5.4.	Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Reaktionsprodukte	56
5.5.	Durchführung der Umsetzungen	61
5.6.	Analyse und Identifizierung der Reaktionsprodukte	62
5.7.	Anhang (IR-NMR-Spektren, Ausbeuten)	67
6.	Literaturverzeichnis	74

1. Einleitung und Problemstellung

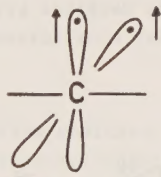
Carbene sind äußerst instabile, nicht isolierbare Intermediärprodukte der allgemeinen Formel $R_1-\dot{C}-R_2$, wobei R_1 und R_2 Wasserstoff, Halogen-, Alkyl-, Aryl- oder Carbäthoxyreste sein können. Kennzeichnend für Carbene ist ein zweibindiges, neutrales Kohlenstoffatom. Die beiden nichtbindenden Elektronen können sowohl gepaart (Singulett-Zustand) als auch ungepaart mit parallelem Spin (Triplett-Zustand) auftreten. Triplett-Carbene entsprechen in ihrer Elektronenkonfiguration Diradikalen, während in Singulett-Carbenen mit einem Elektronensextett und einem freien Elektronenpaar am gleichen Kohlenstoffatom die Strukturen des Carbonium- und des Carbanions vereinigt sind. Man sollte daher erwarten, daß das Singulett-Carben amphoter reagiert. Bei den meisten bekannten Reaktionen tritt es jedoch als extrem elektrophiles Agens auf und strebt durch Anlagerung an einen Partner mit freiem Elektronenpaar die Komplettierung der Valenzschale an.



Singulett - Carben
 sp^2 - Hybrid



Carbonium - Ion
 sp^2 - Hybrid



Triplett - Carben
 sp - Hybrid

Die Bildung typischer Reaktionsprodukte gibt einen Hinweis für das Auftreten von Carbenen als energiereiche Zwischenstufe bei organisch-chemischen Reaktionen. Als sicherstes Indiz für das Auftreten freier Carbene gilt die von MEERWEIN¹⁾ zuerst beobachtete Einschleibungsreaktion in eine nicht aktivierte C-H-Bindung²⁾. Die Addition von Bis-(Jodomethyl)-Zink an Doppelbindungen^{3,4,5,)} oder die formale Einschleibung in Diäthyläther⁶⁾ verlaufen z.B. nicht über ein freies Carben oder Methylen. Über die Chemie der Carbene berichten mehrere umfassende Arbeiten⁷⁻¹¹⁾.

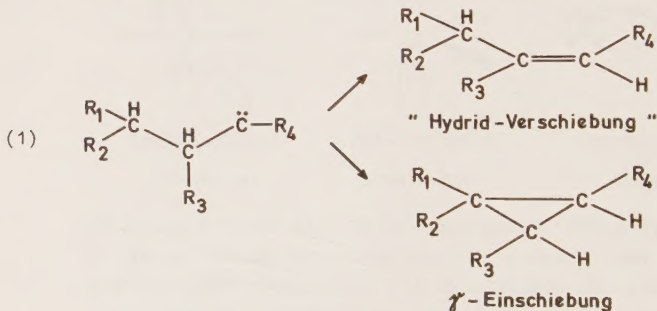
In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und das reaktive Verhalten des cis- und des trans- Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carbens beschrieben. Die Reaktionsprodukte des cis- und des trans- Carbens aus verschiedenen Carbenquellen werden verglichen. Außerdem wird der Einfluß der cis- und trans- Stellung des Carbenkohlenstoffatoms auf die intramolekularen Konkurrenzreaktionen untersucht.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Alkylcarbene

1,2- und 1,3-Hydridverschiebung:

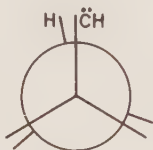
Während Methylen nur intermolekular abreagieren kann (Addition, Einschubung, Polymerisation, u.s.w.), stabilisieren sich Alkyl- und Dialkylcarbene in der Regel intramolekular ¹²⁾ unter Verschiebung von β -Wasserstoff zu Olefinen und unter Einschubung in γ -CH- Bindungen zu Cyclopropanen (1). Nur wenn eine intramolekulare Reaktion erschwert oder unmöglich ist, weichen Alkylcarbene auf eine intermolekulare Stabilisierung aus.



Das Verhältnis Cyclopropan/Olefin wird entscheidend durch die Konformation und die Anzahl der β - und γ -CH-Bindungen beeinflusst und ist verhältnismäßig unabhängig von der Darstellungsweise des Carbens aus photolytischer und thermischer Zersetzung der Diazo-verbindung oder durch α -Eliminierung ^{13,14,15)}.

Konformation

Bei der intramolekularen Carbenreaktion sind die Reaktionspartner über Bindungen in bestimmten Grenzen sterisch festgelegt. Das Carben-C-Atom reagiert bevorzugt mit den Wasserstoffatomen, die ihm räumlich benachbart sind und eine günstige Konformation einnehmen. So steigt die relative Cyclopropanausbeute mit zunehmender Verzweigung des Systems, während Reaktionen, die über ein Carboniumion verlaufen, eine gegenläufige Tendenz zeigen ¹⁵⁻¹⁹). Speziell die Untersuchungen des Cyclohexyl- und Cyclopentylcarbens führen zu der Annahme, daß im Übergangszustand der Einschiebung das Carben-C-Atom und das angegriffene Wasserstoffatom eine ekliptische Konformation einnehmen ²³).



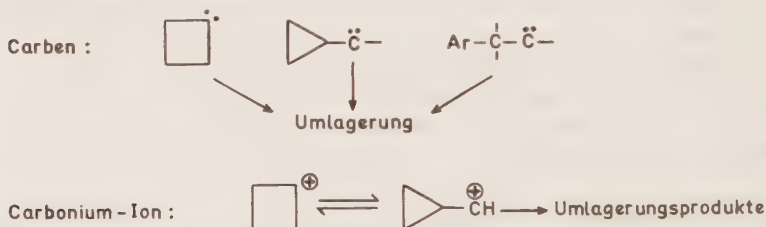
1,4-, 1,5- und 1,6-Einschiebung

Größere Ringe als Cyclopropane werden nur selten gebildet, da die hierzu notwendige Konformation wenig Wahrscheinlichkeit besitzt. Eine Ausnahme bilden die Ringe mittlerer Größe. Die Nähe der transannularen Wasserstoffatome ermöglicht die Einschiebung des Carben-C-Atoms auch in weiter entfernte C-H-Bindungen ^{20,21,22}).



Umlagerungen

Umlagerungen durch Wanderung von Alkylgruppen sind relativ selten. Sie werden jedoch an stark verzweigten Alkylsystemen beobachtet ³¹⁾. Wesentlich leichter erfolgt die anionotrope Wanderung von Arylgruppen ²⁴⁻²⁶⁾, und Skelettumlagerungen herrschen vor, wenn dem carbenoiden C-Atom kleine Ringe benachbart sind ^{27, 45)}.



Diese drei Strukturen sind auch bei Carboniumionen besonders umlagerungsfreudig. Im Gegensatz zum Carboniumion liegt beim Carben kein Gleichgewicht vor, sondern die Umlagerung erfolgt direkt in die stabilen Produkte.

Selektivität

Photochemisch erzeugtes Methylen greift in flüssiger Phase die in Konkurrenz stehenden C-H-Bindungen völlig statistisch an. Umfangreiche Untersuchungen über die CH-Einschiebung des Methylen in verschiedene Kohlenwasserstoffe zeigten keine Diskriminierung hinsichtlich unterschiedlicher C-H-Bindungsreaktivitäten und sterischer Zugänglichkeiten ^{28,29)}. In der Gasphase deuten einige Reaktionsergebnisse auf einen nicht mehr vollkommenen statistischen Angriff auf die tertiären, sekundären und primären C-H-Bindungen (1,5 : 1,2 : 1) ^{30,32)}.

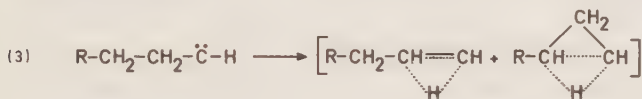
Im Gegensatz zum Methylen zeigen nun die Monoalkylcarbene aus Diazoverbindungen eine gewisse Selektivität gegenüber unterschiedlichen C-H-Bindungsenergien und gegenüber sterischen Hinderungen. Die Selektivität nimmt mit steigender Kettenlänge zu, und sie wird besonders stark erhöht durch Alkylsubstituenten, die in unmittelbarer Nähe oder direkt (Dialkylcarbene) am Carben-C-Atom stehen. Die Erhöhung der Selektivität kann durch den

induktiven Effekt von Alkylgruppen oder/und durch eine inner-molekulare Verteilung der Überschußenergie des "heißen" Carbens erklärt werden.

Carbene aus α -Eliminierungsreaktionen zeigen die gleichen Erscheinungen, aber mit einer im Ganzen etwas erhöhten Selektivität. Dies kann auf die Bildung eines "kälteren" Carbens oder auf einer "Komplexierung" des Carbens durch das abgespaltene Metallsalz beruhen ²³⁾.

Energetischer Zustand

Photolyseversuche mit Diazomethan in flüssiger und gasförmiger Phase zeigen, daß das Methylen im angeregten Zustand als Singulett-Carben vorliegt ³³⁻³⁵⁾. Obwohl dieser Zustand energetisch wahrscheinlich über dem Triplettzustand liegt, ist der Übergang in das energieärmere Triplett-Carben gehemmt. Nur in der Gasphase, unter genügend hohem Inertgasdruck, konnte Triplett-Carben nachgewiesen werden. Die Lebensdauer der Alkylcarbene dürfte noch kürzer als die des Methylen sein. Sie reagieren daher vornehmlich in einem einstufigen Dreizentrenprozeß aus dem Singulettzustand (3).



Einige resonanzstabilisierte Carbene, wie z.B. Diphenylcarben, entstehen bei der Photolyse als Triplett. Auch durch photosensibilisierte Anregung mit geeigneten Überträgersubstanzen können Triplett-Carbene erzeugt werden. Triplett-Carbene liefern keine Einschiebungsprodukte. Sie reagieren in Gegenwart von Olefinen bevorzugt unter Addition.

Addition

Die Addition an Olefine ist eine Eigenschaft aller Carbene, die sich nicht durch intramolekulare Einschiebung stabilisieren können. Die meisten Additionsreaktionen verlaufen stereospezifisch unter cis-Addition. Die stereospezifische Addition wird dem

Singulett-Carben zugeschrieben, während sich Triplett-Carbene nicht stereospezifisch addieren ^{36,37)}.

Die gleichen Additionen werden jedoch auch mit verschiedenen organometallischen Verbindungen erreicht, so daß man keineswegs aus der Cyclopropanbildung mit Olefinen auf die Existenz einer Carbenzwischenstufe schließen kann.

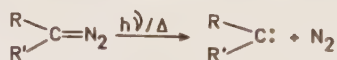
2.2. Bildung der Alkylcarbene

Die bevorzugten Methoden der Alkylcarbendarstellung sind die Zersetzung von Diazoverbindungen und die α -Eliminierung. Die Darstellung des Methylens aus Keten läßt sich nicht auf höher substituierte Ketene übertragen, da diese zu leicht polymerisieren. Carbene aus Zersetzungsreaktionen tragen häufig eine hohe Überschußenergie. Bei der α -Eliminierung ist die Beteiligung eines Reaktionspartners, gewöhnlich einer starken Base, erforderlich. Diese kann mit dem gebildeten Carben reagieren. Auch ein mehrstufiger Mechanismus und eine Reaktion über Carbanionen ist bei Eliminierungsreaktionen möglich.

Hier sollen nur die in dieser Arbeit angewandten Methoden näher beschrieben werden.

2.2.1. Alkylcarbene aus Diazoverbindungen

Eine häufig angewandte Methode zur Carbenerzeugung ist die thermische oder photolytische Zersetzung von Diazoverbindungen.



Lösungen von Diazoalkanen erhält man leicht durch Behandeln der entsprechenden Nitrosoharnstoffe oder Nitrosourethane mit konzentrierter Kalilauge. Eine neuere Methode zur Reindarstellung höherer Alkyldiazoverbindungen verläuft über die thermische Spaltung der Tosylhydrazon-Lithiumsalze im Vakuum ³⁸⁾.

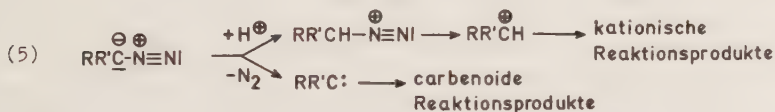
Oft erweisen sich jedoch die Alkyldiazoverbindungen als instabil, indem sie entweder unter Stickstoffabspaltung spontan zerfallen oder sich inter- bzw. intramolekular stabilisieren. Nur relativ

wenige höhere Diazoverbindungen sind rein isoliert und untersucht worden (25,31,39,40).

Es gibt jedoch einige Methoden, bei denen die "in situ" entstehende Diazoverbindung unter Carbenbildung weiterreagieren kann. Die bekannteste Methode ist die thermische Tosylhydrazonzersetzung (41).

Durch Einwirkung einer Base, wie CH_3ONa , entsteht über das Natriumsalz des Tosylhydrazons die Diazoverbindung. Mit Tosylhydrazonen aus aliphatischen Aldehyden und Ketonen gelingt die Reaktion nur unter solchen Bedingungen ($130-170^\circ$), die zur sofortigen Zersetzung der Diazoverbindungen führen.

Auf der Diazostufe ist eine Verzweigung des Reaktionsweges möglich. In protonenliefernden Lösungsmitteln (Glykol) erfolgt eine Protonierung der Diazoverbindung zum Diazoniumion mit anschließenden Zerfall zum Carboniumion. Protonenfreie Lösungsmittel (Diglyme) und ein weitgehender Ausschluß protonenliefernder Substanzen bewirken einen überwiegend carbenoiden Reaktionsverlauf:



Besonders gut lassen sich beide Reaktionswege bei der Camphertosylhydrazonzersetzung demonstrieren (42,43). Mit Protonen wird über eine Umlagerung des Carboniumions Camphen gebildet, während die carbenoide Reaktion zum Tricyclen führt.

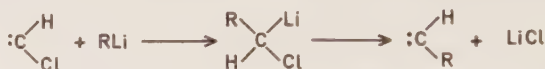
2.2.2. α -Eliminierung von Halogenwasserstoff

Ein klassisches Beispiel der α -Eliminierung ist die Bildung von Dihalocarbenen aus Haloformen. Die als Hofmann-Synthese von Isonitrilen aus Amin und Haloform bekannte Reaktion ist die älteste bekannte Carbenreaktion. Auch die Reimer-Tiemann-Synthese von Phenolaldehyden verläuft wahrscheinlich über ein durch α -Eliminierung gebildetes Dihalogencarben. Während beim Chloroform die C-H-Bindung unter dem Einfluß der drei Chlorsubstituenten

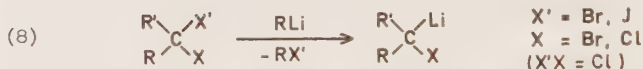
so stark acidifiziert ist, daß schon relativ schwache Basen deprotonierend wirken, erfolgt beim Methylenchlorid eine Deprotonierung erst mit Lithiumalkylen. Das System Methylenchlorid/Base gibt mit Olefinen stereospezifische cis-Addition. Sofern dabei Isomere möglich sind, bildet sich bevorzugt das sterisch stärker gehinderte trans-Produkt ^{44,46}). Mit überschüssigen Alkylolithium reagiert das Chlorcarben (7) weiter zum Alkylcarben ²). Auch bei höheren 1,1-Dihalogenalkanen verläuft die α -Eliminierung über eine metallierte Zwischenstufe (Gl. 8).



(6)



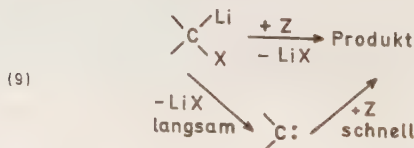
(7)



(8)

Neuere Arbeiten lassen jedoch die Bildung des Alkylcarbena (7) über die Stufe eines Chlorcarbena (6) unwahrscheinlich erscheinen. Köbrich und Merkle ⁴⁷) setzten Dichlormethylolithium mit Butyllithium um. Die Reaktion verläuft glatt unter Bedingungen, bei denen Dichlormethylolithium thermisch stabil ist und daher sicher nicht über ein Chlorcarben (Gl. 6).

Die vor wenigen Jahren noch hypothetischen Lithium-halogenorganyle sind z.T. in stabiler Form zugänglich ⁴⁸). Sie sind jedoch wegen ihrer elektrophilen Folgereaktionen, die offensichtlich nicht über freie Carbene verlaufen, äußerst thermolabil. Beim Zerfall von α -Halogenlithiumorganylen sollte, wenn die Reaktion über ein freies Carben verläuft, die Bildungsgeschwindigkeit der Endprodukte unabhängig von der Natur und der Konzentration des Partners Z sein (9).



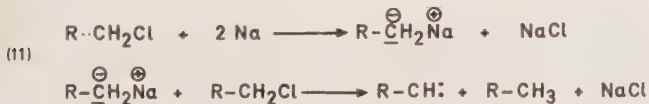
(9)

Die experimentellen Befunde mit Trichlormethylithium ⁴⁹⁾ zeigen jedoch, daß sich das Carbenoid ohne einen vorgelagerten Zerfall in Carben mit dem Olefin direkt umsetzt, da die Zerfallsgeschwindigkeit von Trichlormethylithium von der Konzentration und Elektrophilie des Olefins abhängig ist. Die stereospezifische, elektrophile Addition an Olefine läßt sich mit einem cyclischen Übergangszustand (Carben-Komplex), wie er auch schon von Wittig ⁵⁰⁾ Closs ⁵¹⁾ und Simmons ^{5,6)} formuliert wurde, erklären (10).



Andererseits sollte man die Ergebnisse, die mit den stabilen metallorganischen Verbindungen erzielt wurden, nicht verallgemeinern. Man muß berücksichtigen daß diese Verbindungen in stark polaren Lösungsmitteln bei sehr niedrigen Temperaturen (-50 bis -100°) umgesetzt wurden. Das stabilisierende Lösungsmittel erschwert auch die synchrone Ablösung des Metallhalogenids. Im Gegensatz hierzu werden z.B. die α -Eliminierungen von primären Alkylchloriden mit Natrium bei hohen Temperaturen (ca. 160°) in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt. Die α -Eliminierung bei primären Alkylchloriden gelingt nur mit Natrium und Kalium bzw. ihren metallorganischen Verbindungen.

Beim einfachsten Monochloralkan, dem Methylchlorid, werden Folgeprodukte einer α -Eliminierung nur in Spuren gefunden. Es entstehen fast ausschließlich Produkte einer Wurtz-Reaktion ⁵²⁾. Bei höheren, besonders bei verzweigten Monochloralkanen, wie z.B. beim Neopentylsystem, wird die α -Eliminierung jedoch zur Hauptreaktion. Aus Alkylchlorid und Metall entsteht das entsprechende Metallalkyl. Das Metallalkyl bewirkt dann im zweiten Schritt die 1,1-Eliminierung aus einem weiteren Alkylchloridmolekül.



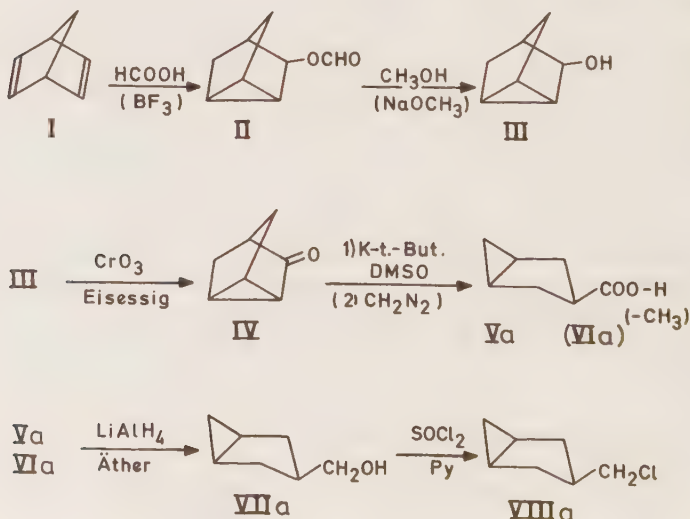
Eingehende Untersuchungen an D-markierten Alkylchloriden beweisen, daß die Cyclopropanbildung tatsächlich über eine 1,1-Eliminierung und nicht, wie ursprünglich angenommen, über eine 1,3-Eliminierung erfolgt^{18,19,15)}. Die Olefinbildung beruht z.T. (etwa 20-50 %) auf einer β -Eliminierung.

3. Darstellung der Ausgangsstoffe

Die Erzeugung des cis- bzw. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carbens erfolgte durch α -Eliminierung aus dem cis- bzw. trans-Chlormethyl-bicyclo-hexan und durch photolytische Zersetzung der entsprechenden Diazoverbindungen.

3.1. cis-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan.

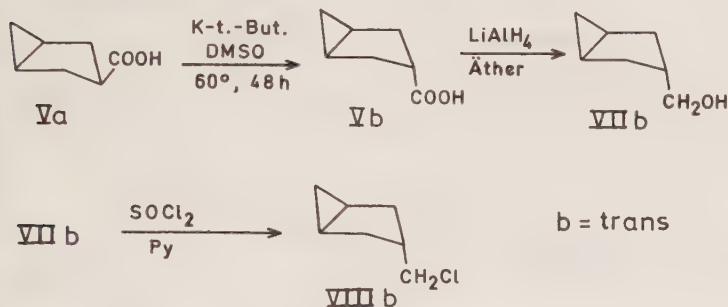
Ausgehend von Bicycloheptadien erhält man über bekannte Zwischenstufen die cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäure. Die Reduktion der Säure oder des Methylesters (aus Diazomethan und Säure) mit LiAlH_4 führt zum Alkohol (VII a), der mit Thionylchlorid/Pyridin in das entsprechende primäre Alkylchlorid (VIII a) umgewandelt wird.



a = cis

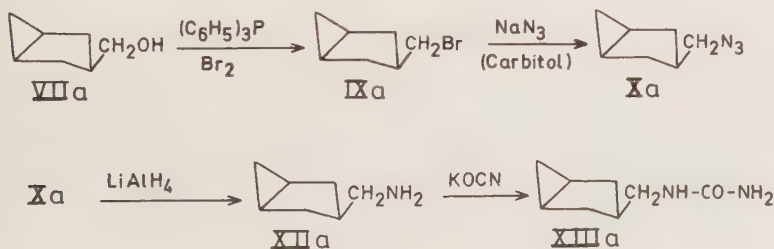
3.2. trans-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan

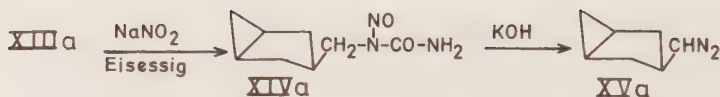
Die cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäure wird mit K-tert.-butylat in DMSO bei 60° zur trans-Säure epimerisiert ⁶⁹⁾. Die Reduktion mit LiAlH₄ ergibt den trans-Alkohol (VII b) der mit Thionylchlorid/Pyridin zum entsprechenden Alkylchlorid (VIII b) umgesetzt wird.



3.3. cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan

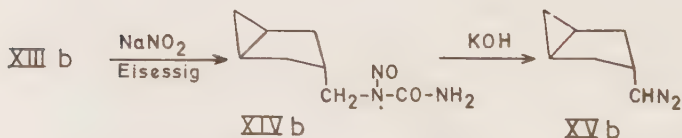
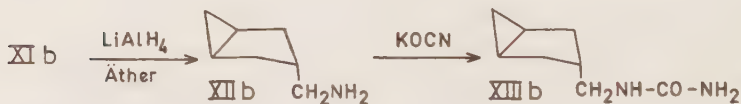
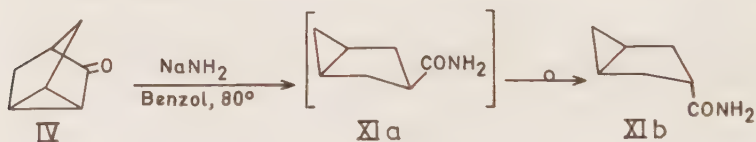
Cis-3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VII a) wird mit Triphenylphosphin und Brom zum cis-Brommethyl-bicyclo-hexan (IX a) umgesetzt. Mit aktiviertem NaN₃ in Carbitol wurde das Bromid durch eine Azid-Gruppe ersetzt. Reduktion des Azids (X a) mit LiAlH₄ führte zum cis-Amin (XII), das in wässriger Lösung mit KCNO zum Harnstoff (XIII a) umgesetzt wurde. In Eisessig wurde mit konz. wässriger NaNO₂-Lösung nitrosiert und der erhaltene Nitrosoharnstoff (XIV a) mit 30 %iger KOH zur Diazoverbindung umgesetzt.





3.4. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan

Nortricyclanon (IV) wird durch Spaltung mit NaNH_2 in das trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäureamid (XI b) überführt. Dieses wurde mit LiAlH_4 zum Amin (XII b) reduziert. Das Aminhydrochlorid wurde in wässriger Lösung mit KCNO zum Harnstoff (XIII b) umgesetzt. Dieser wurde in Eisessig mit konz. wässriger NaNO_2 -Lösung nitrosiert. Der Nitrosoharnstoff wurde mit 30 %iger KOH zur Diazoverbindung umgesetzt.



3.5. Cis-trans-Isomere des Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-systems

Zu Beginn dieser Arbeit war die Epimerisierung der cis-Säure (V a) zum trans-Isomeren V b noch nicht beschrieben. So konnte anfangs nur das trans-Bicyclo-hexyl-3-diazomethan und cis-3-Chlor-methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VIII a) über den unter 3.1. beschriebenen Weg dargestellt werden. Der Syntheseweg der trans-Diazoverbindung (XV b) ist unter 3.4. beschrieben. Er

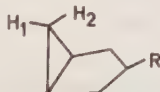
verläuft über eine Ketonspaltung mit Natriumamid. Das entstehende Säureamid (XI b) wurde in der Literatur ⁵³⁾ als Derivat der cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäure bezeichnet. Diese Annahme erwies sich als falsch. Unter den Reaktionsbedingungen der Spaltung mit NaNH_2 erfolgt eine Umlagerung in das stabilere trans-Produkt.

Auf Grund der Carben-Folgeprodukte, die aus der 1,3-Einschiebung resultierten, mußte das intermediär auftretende Carben aus der Eliminierungs- und der Zersetzungsreaktion eine verschiedene Konfiguration besitzen. Aus dem Alkylhalogenid entstand bei der α -Eliminierung das cis-Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan (XXII a), während die Zersetzung der Diazoverbindung das entsprechende trans-Produkt (XXII b) ergab.

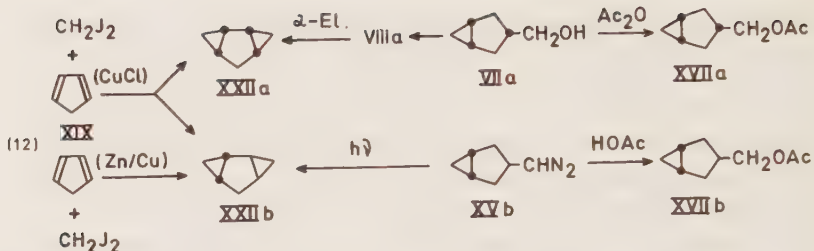
Um zu beweisen, daß sich das trans-Produkt nicht erst bei der Carbenreaktion bildete, wurde die in Pentan gelöste Diazoverbindung mit Eisessig in das Acetat (XVII b) umgewandelt und mit dem Acetat (XVII a) verglichen, das durch Veresterung des Alkohols (VII a) mit Essigsäure erhalten wurde (12).

Die beiden Acetate unterscheiden sich in ihren IR- und NMR-Spektren und ihren Siedepunkten. Sie haben unterschiedliche gaschromatographische Retentionszeiten.

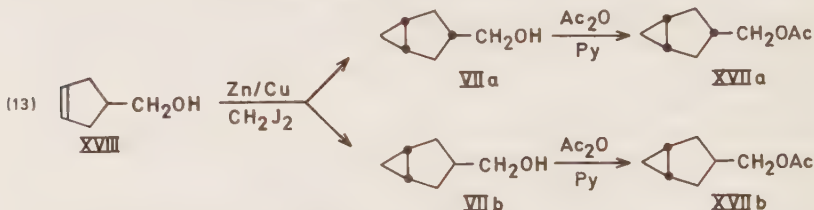
Das NMR-Spektrum zeigt für das Acetat (XVII a), das cis-Konfiguration besitzen soll, eine ähnliche Signalverteilung für die beiden verschiedenen Protonen H_1 und H_2 der Methylenbrücke im Cyclopropanring (s.5.3.7.), wie sie auch bei der cis-ständigen Säure gefunden wird. Beim trans-Acetat sind die Signale für die Protonen H_1 und H_2 so dicht zusammengerückt, daß eine Unterscheidung nicht mehr möglich ist.



Substanz	H_1	H_2
cis-Säure (Va)	Multipllett 9,6 τ	Multipllett 10,0 τ
trans-Säure (Vb)	Multipllett 9,6 τ	Multipllett 9,8 τ
cis-Acetat (XVa)	Multipllett 9,35 τ	Multipllett 9,95 τ
trans-Acetat (XVb)	Multipllett 9,8 τ	Multipllett 9,8 τ



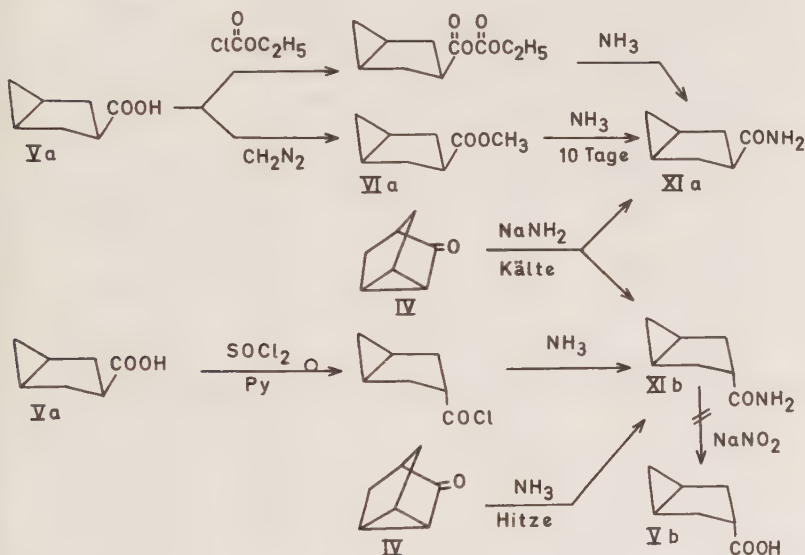
Die gleichen Acetate (XVII a,b) erhält man als Gemisch mit überwiegenden cis-Anteil, wenn man 4-Hydroxymethylcyclopenten der Simmons-Smith-Reaktion unterwirft und das entstehende Alkoholgemisch (VII a,b) mit Essigsäure verestert (13).



Die erst über einen Umweg erhaltene cis-Diazoverbindung (XV a) und das trans-3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VII b) aus der epimerisierten Säure (V b) wurden ebenfalls in die Acetate (XVII) überführt. Die bisherige Zuordnung der Acetate zu den cis- und trans- Produkten erwies sich als richtig. Das aus dem Keton mit NaNH_2 erhaltene Amid (XI) besitzt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht die zuerst angenommene cis-Konfiguration. Zum Beweis wurde das Amid auf verschiedenen Wegen, die eine Umlagerung möglichst ausschließen, aus der cis-Säure hergestellt. Die Amide, die über das gemischte Anhydrid der Säure (V) mit Chlorameisensäureäthylester und über den Bicyclohexan-3-carbonsäuremethylester mit NH_3 entstanden, erwiesen sich als nicht identisch mit dem Amid, das aus Keton und NaNH_2 in der Hitze entsteht. Führt man jedoch die Ketonspaltung mit NaNH_2 in der Kälte aus, so erhält man beide Amide, überwiegend jedoch das nicht umgelagerte Produkt. Die Amidsynthese über das Säurechlorid

verläuft über eine Umlagerung. Beim Versuch, das Amid mit HNO_2 nach Bouveault wieder zur Säure umzusetzen, fand keine Reaktion statt. Das Amid wurde unverändert zurück erhalten.

Die Reduktion der Amide mit LiAlH_4 verläuft wie bei der Säure ohne Epimerisierung. Es entstanden die entsprechenden cis- und trans-Amine. Das cis-Amin wurde zusätzlich noch aus cis-Brommethylbicyclo-hexan über die Phthalimidverbindung und Hydrazinolyse gewonnen.



Die IR-Spektren der dargestellten Bicyclo-(3.1.0)-hexan-3-Derivate zeigen für die cis- und trans-Produkte jeweils zwei charakteristische Absorptionsbanden im Bereich der CH_2 -rock-Schwingungen, die eine Zuordnung zur cis- und trans-Konfiguration gestatten. Die erste, beiden Isomeren gemeinsame, Bande liegt bei $820\text{--}805\text{ cm}^{-1}$. Für die trans-Isomeren liegt die zweite Bande im Bereich $780\text{--}758\text{ cm}^{-1}$ und für die cis-Produkte bei $752\text{--}745\text{ cm}^{-1}$.

Substanz	I.R.: CH ₂ -rock-Schwingungen, cm ⁻¹		
	cis + trans	trans	cis
 -COOH	828		753
 -COOH	820	778	
 -CH ₂ OH	812		750
 -CH ₂ OH	812	754	
 -CH ₂ Cl	815		755
 -CH ₂ Cl	813	768	
 -COOCH ₃	811		745
 -COOCH ₃	814	763	
 -CONH ₂	817		747
 -CONH ₂	813	775	
 -CH ₂ NH ₂	810		747
 -CH ₂ NH ₂	813	761	
 -CH ₂ NHCONH ₂	810		747
 -CH ₂ NHCONH ₂	812	760	
 -CH ₂ NCONH ₂ NO	808		746
 -CH ₂ NCONH ₂ NO	819	758	

4. Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben

Cis- und trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben wurden durch photolytische Zersetzung der entsprechenden Diazoverbindungen und durch α -Eliminierung mit Natrium und Amylnatrium aus den primären Alkylchloriden erzeugt. Außerdem wurden die Diazoverbindungen mit Metallsalzen (Cu, Ag) und protolytisch zersetzt.

Von den Folgeprodukten aus den carbenoiden und nichtcarbenoiden Umsetzungen wurden nur die monomeren Kohlenwasserstoffe bestimmt und identifiziert. Die Tabelle I gibt eine Übersicht über die relativen Ausbeuten. Die Gesamtausbeuten sind mit in der Tabelle X im Anhang aufgenommen.

Tabelle I		relative Ausbeuten: $\sum C_7H_{10} = 100^a)$					
Bildungs- reaktion		 XXIIa	 XXV	 XXIV	 XXIIb	 XXIII	 XXI
 -CHN ₂  -CHN ₂ $\xrightarrow{h\nu}$			0,7 (—)	3,3 ^{b)} (2,8)	44,0	52,0	
		38,0		8,5		47,0	6,5
 -CHN ₂  -CHN ₂ $\xrightarrow{CuSCN}$			1,6 (—)	1,2 ^{b)} (0,2)	6,2	91,0	
		0,5	1,5 (—)	2,6 ^{b)} (1,3)		95,4	
 -CHN ₂  -CHN ₂ $\xrightarrow{Ag_2SO_4}$			1,7 (—)	1,6 ^{b)} (0,5)	32,6	64,1	
		16,2	1,7 (—)	3,4 ^{b)} (1,9)		78,7	
 -CHN ₂  -CHN ₂ $\xrightarrow{KHSO_4}$			15,4	10,3	6,3	68,0	
		6,0	26,0	23,0		45,0	
 -CH ₂ Cl  -CH ₂ Cl $\xrightarrow{Na}$		3,4 (—)		1,6	58,2 ^{d)} (61,6)	36,8	
		30,2	4,9	10,5 ^{e)}		48,4	6,0
 -CH ₂ Cl  -CH ₂ Cl $\xrightarrow{R-Na^c)}$		3,2 (—)		1,2	60,3 ^{d)} (63,5)	35,3	
		35,0	0,8	7,3 ^{e)}		51,2	5,7

Zu Tabelle I: a) Die bei der α -Eliminierung entstehenden hydrierten Produkte C_7H_{12} wurden bei der Berechnung der Ausbeuten nicht berücksichtigt (s. Tabelle X im Anhang).

b) Die Werte in den Klammern sind korrigiert: Durch Feuchtigkeitsspuren, besonders bei den metallkatalysierten Diazozersetzungen, kann ein Teil der Diazoverbindung protolytisch zersetzt werden. Das unsymmetrische Olefin XXV kann nur über ein Carbonium-Ion entstehen. Daher wurden die Ausbeuten für dieses Olefin mit Null angenommen. Der Anteil des auf carbenoiden Weg entstandenen symmetrischen Olefins XXIV wurde durch Vergleich mit dem Olefinverhältnis bei der protolytischen Zersetzung nach folgender Gleichung bestimmt: $(XXIV) - (XXV) \cdot (XXIV / XXV)$ Protolyse

c) $R = \text{Amyl}$;

d) Eingeklammerte Werte sind korrigiert. Das trans-Ausgangsprodukt war mit cis-Isomerem verunreinigt. Die Ausbeuten von cis-Tricycloheptan (XXII a) wurden daher zur Ausbeute des trans-Tricycloheptans addiert.

e) Die Anwendung der unter b) beschriebenen Korrekturmethode ist bei der α -Eliminierung nicht anwendbar. Da jedoch auch hier das Olefin XXV gebildet wird, muß man annehmen, daß ein Teil von XXIV auf einen nicht carbenoiden Weg entstanden ist. Die Werte für XXIV sind daher mit zunehmender Bildung von XXV verfälscht.

4.1. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert. Die Identifizierung (s.a. 5.6.4.) erfolgte mit auf unabhängigen Weg dargestellten Vergleichssubstanzen oder durch Derivatbildung.

4.1.1. Tricyclo-(4.1.0.0.^{2.4})-heptan (XX a, b)

Durch Umsetzung von Methylenjodid mit Cyclopentadien nach Simmons-Smith (5.4.2.) und durch $CuCl$ -katalysierte Addition von Diazomethan an Cyclopentadien (5.4.3.) wurden cis- und trans-Tricyclo-(4.1.0.0.^{2.4})-heptan ^{+) erhalten. Nach der letzteren Methode entstehen die beiden}

^{+) Die Bezeichnung cis- und trans bezieht sich auf die Stellung der Cyclopropanringe zueinander. Die Ringverknüpfung der einzelnen Cyclopropanringe ist immer cis.}

Isomeren im Verhältnis 1 : 3,9. Sie wurden gaschromatographisch getrennt. Die Zuordnung zum cis- und trans-Produkt erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit Literaturangaben ⁹⁷⁾ (5.4.3). Das in höherer Ausbeute gebildete Isomere wurde als trans-Produkt identifiziert, da bei der katalytischen Hydrierung dieses Produktes über einen Nickelkatalysator auf Kieselgur bei 140° trans-1,2- und 1,3-Dimethylcyclopentan und Methylcyclohexan entstehen ⁹⁷⁾.

4.1.2. Bicyclo-(4.1.0.)-hepten-2 und -3 (XXV und XXIV)

XXV wurde durch CuCl-katalysierte Umsetzung von 1,3 Cyclohexadien mit Diazomethan erhalten (5.4.10). XXIV erhält man durch Simmons-Smith-Reaktion aus 1,4-Cyclohexadien und Methylenjodid mit einem aktiven Zn/Cu-Paar (5.4.9). Die Retentionszeiten der Vergleichspräparate waren identisch mit denen der Reaktionsprodukte. Aus der protolytischen Zersetzung der trans-Diazoverbindung wurden die Olefine präparativ abgetrennt. Die IR-Spektren stimmen mit denen der authentischen Proben überein (5.6.4.6).

4.1.3. 3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XX a, b)

Die cis-trans-isomeren Kohlenwasserstoffe XX a und b wurden über die Grignardverbindungen aus dem entsprechenden cis- bzw. trans-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan erhalten (5.4.5 und 5.4.6). Bei der katalytischen Hydrierung von 3-Methylen-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XXIII) mit PtO₂ entsteht vorwiegend die cis-Verbindung (5.4.7).

4.1.4. 3-Methylen-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XXIII)

Das Olefin XXIII wurde durch Ozonolyse in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in das Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-3-(2,4-dinitrophenylhydrazon) umgewandelt (5.4.8). Der Schmelzpunkt stimmte mit der Literaturangabe überein.

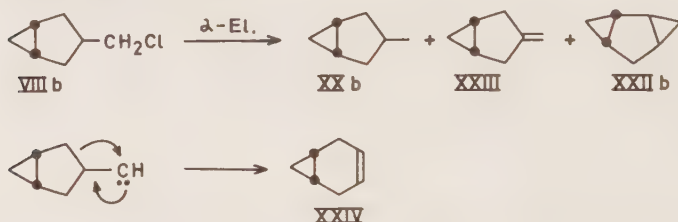
Die Retentionszeiten der Hydrierungsprodukte sind identisch mit cis- und trans-3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan. Der Strukturbeweis wird gestützt durch das NMR- und IR-Spektrum und durch die CH-Analyse (5.6.4.3).

4.1.5. Tricyclo-(2.2.1.0.^{2.6})-heptan (XXI)

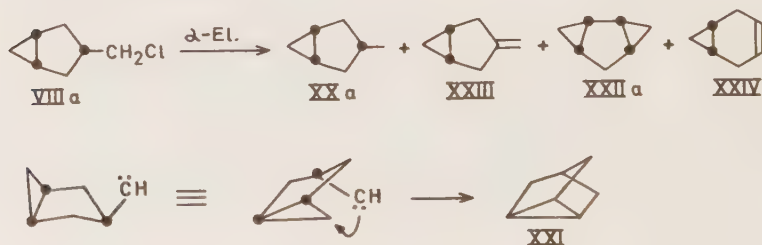
Nortricyclen (XXI) wurde durch Bamford-Stevens-Reaktion aus Norcamphertosylhydrazon erhalten (5.4.4). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten.

4.2. α -Eliminierung

Die α -Eliminierung beim trans-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VIII b) ergibt neben den carbenoiden Reaktionsprodukten der 1,2- und 1,3-Hydridverschiebung (XXIII, XXII b) und Skelettumlagerung (XXIV) als Hauptprodukt den gesättigten Kohlenwasserstoff (XX b) (Tab. II).



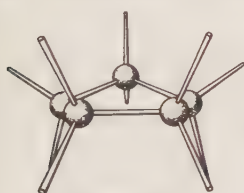
Analoge Produkte erhält man bei der α -Eliminierung aus der isomeren cis-Verbindung. Zusätzlich jedoch tritt hier eine weitere carbenoide Konkurrenzreaktion auf, die sich mit der transannularen Einschlebung bei Ringen mittlerer Größe vergleichen läßt. Die günstige (cis-) Stellung des Carben-C-Atom zum Dreiring ermöglicht eine 1,5-Einschiebung in die Methylenbrücke des Dreiringes unter Bildung von Nortricyclen (XXI).



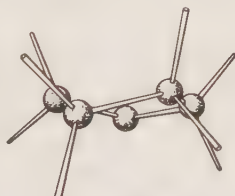
Hinsichtlich der prozentualen Zusammensetzung der Folgeprodukte bestehen zwischen dem trans- und cis-Carben beträchtliche Unterschiede. Das trans-Carben zeigt eine geringe Umlagerungstendenz und bildet weniger gesättigten Kohlenwasserstoff, während die Cyclopropanausbeute fast doppelt so hoch wie beim cis-Carben ist. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich erklären, wenn man für die Einschiebung einen ekliptischen Übergangszustand fordert und gleichzeitig die Konformation des Alkylcarbens betrachtet.

4.2.1. Konformation

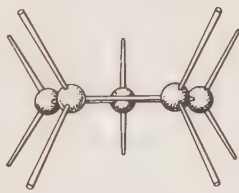
Der ebene Cyclopentanring ist nahezu frei von Winkelspannungen. Er besitzt jedoch fünf ekliptisch stehende CH_2 -Gruppen, die eine hohe Pitzerspannung bedingen. Daher nimmt Cyclopentan unter Vergrößerung der Winkelspannung eine gewellte Form ein. Die vermehrte Winkelspannung wird jedoch mehr als ausgeglichen durch die Verminderung der Pitzerspannung. Während unsubstituiertes Cyclopentan keine bestimmte Konformation einnimmt (Pseudorotation), können substituierte Cyclopentane in zwei Formen ("envelope und half-chair") mit geringstmöglichen Energieinhalt vorliegen⁵⁴⁻⁵⁶.



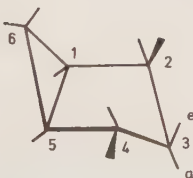
Envelope (C_2)



Half-chair (C_2)



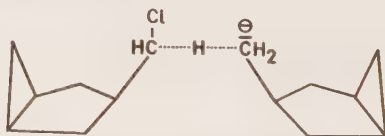
(A) Planar



Für einen 1.3.5. tribsubstituierten Cyclopentanring mit cis-ständigen 1,5-Substituenten (der ankondensierte Cyclopropanring) ist eine Envelope-Form sehr wahrscheinlich. Das Carben-C-Atom sitzt auf der Spitze des abgeknickten Fünfringes. In dieser Stellung ist eine maximale Abweichung von der ekliptischen Form gegeben, sodaß man eine niedrigere Cyclopropanausbeute als beim Cyclopentylcarben erwarten muß. Steht der Substituent (Carben-C-Atom) am C_3 cis-ständig (quasiäquatorial) zum Cyclopropanring, so kann man erwarten, daß das C_3 -Atom noch weiter aus der Ringebene herausgedrückt wird. Damit verringert sich die ekliptische Stellung des Carben-C-Atoms zu den benachbarten Wasserstoffatomen und die Cyclopropanbildung wird weiter erschwert. Gleichzeitig steigt die Ringspannung stark an und kann als Ursache für die vergrößerte Tendenz zur Skelettumlagerung gedeutet werden. Daß sich das cis-ständige Carben-C-Atom und die Methylenbrücke des Dreiringes tatsächlich relativ nahe kommen und eine gegenseitige Abstoßung möglich ist, beweist die 1,5-Hydridverschiebung von der Methylenbrücke zum Carben-C-Atom.

4.2.2. Hydrierte Produkte

Bei der α -Eliminierung mit Natrium entstehen theoretisch 50 % des gesättigten Kohlenwasserstoffes (XXII). Die Menge wird jedoch im Experiment weit überschritten. Es müssen folglich von den intermediär gebildeten Natriumalkylen noch andere Stoffe deprotoniert werden (z.B. Olefine). Diese Wasserstoffabstraktion läßt sich durch einen sterisch gehinderten Übergangszustand bei der Eliminierungsreaktion erklären ²³⁾.



Die Tabelle II zeigt, daß die Ausbeute der hydrierten Produkte mit zunehmender Verzweigung steigt, aber nicht allein davon abhängig ist. So liefert der fast ebene Fünfring nur wenig hydriertes Produkt, das durch Fremdreaktion entstanden ist, während beim gefalteten

Sechsring durch die sterische Hinderung dieser Anteil stark ansteigt. Ebenso ausgeprägt ist dieser Unterschied zwischen dem cis- und trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexylsystem. Beim cis-Produkt wird sowohl bei der α -Eliminierung mit Natrium als auch mit Amylnatrium wesentlich mehr gesättigter Kohlenwasserstoff gebildet als beim trans-Produkt.

Tabelle II

Carben	hydrierte Produkte	davon durch Fremdreaktion	Gesamt- ausbeute	Methode: R-CH ₂ Cl +
 CH:	4,5	4,5	30	Ph-Na ¹⁹⁾
 CH:	9,7	9,7	59	Ph-Na ¹⁹⁾
 CH:	90	80		Na ²³⁾
 CH:	61	22	69	Na ⁴⁵⁾
 CH:	54	8	68	Na ⁴⁵⁾
 CH:	61,7 59,2 ^{a)}	23,4 59,2	65 60	Na Amyl-Na
 CH:	76,0 74,8 ^{a)}	50,4 74,8	60 60	Na Amyl-Na

a) cis- und trans-3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (s. Tabelle X im Anhang).

In der ersten Spalte der Tabelle II steht das Carben. Die relativen Ausbeuten für die hydrierten Produkte (monomere KW = 100%) stehen in der Spalte zwei und die korrigierten Werte für die hydrierten Produkte, die durch Fremdreaktion entstanden, in der Spalte drei. Spalte vier gibt die Gesamtausbeute an monomeren Kohlenwasserstoffen wieder. Die fünfte Spalte zeigt die Eliminierungsmethode, nach der das Carben erzeugt wurde.

4.2.3. Alkylwanderung

Ebenso wie in der Reihe vom Cyclohexan zum Cyclopropan die Ringspannung ansteigt, nimmt auch die Bildung der Skelettumlagerungsprodukte zu. Während die Werte für das *trans*-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben auf eine fast gleiche Ringspannung wie beim Cyclopentylcarben schließen lassen, ist beim *cis*-Produkt eine wesentlich größere Ringspannung und Umlagerungstendenz vorhanden (Tabelle III). Eine thermische Umlagerung der tricyclischen Reaktionsprodukte XXII a und b in das bicyclische, symmetrische Olefin XXIV ist selbst bei der α -Eliminierung mit Natrium ($160-180^\circ$) nicht möglich. Eine Umlagerung erfolgt erst bei wesentlich höheren Temperaturen ⁹⁶⁾.

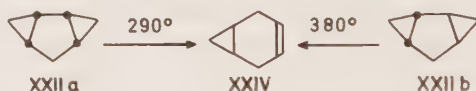


Tabelle III

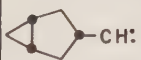
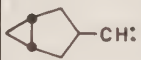
Darstellung: $R-CH_2Cl + Na$	 ⁴⁵⁾	 ⁴⁵⁾			 ⁴⁵⁾	 ⁴⁵⁾
Cyclisches Umlagerungsprodukt						
Ausbeute a)	—	b) 4,3	1,6 1,2 d)	10,5 c) 7,3 d)	48,5	75,5

- a) relative Ausbeuten, ohne Berücksichtigung der hydrierten Produkte.
 b) Dieser wert ist sicher zu hoch, da das eingesetzte Chlormethylcyclopentan ca. 6 % Cyclohexylchlorid enthielt. Wahrscheinlich liegt der Wert noch unter 1,6 %.
 c) s. e) in Tabelle I
 d) $R-CH_2Cl + Amylnatrium$

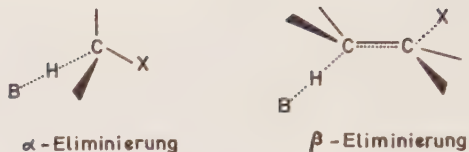
4.2.4. Cyclopropan-Olefin-Konkurrenz

In der Tabelle IV sind die Cyclopropan-Olefin-Verhältnisse für die α -Eliminierung zusammengefaßt. In der ersten Spalte steht das Carben. Spalte zwei und drei zeigen die Olefin- und Cyclopropanausbeuten, Spalte vier das Verhältnis der Cyclopropan-/Olefinbildung und Spalte fünf die statistisch mit der Zahl gleichwertiger H-Atome korrigierten Werte Q_p . In der letzten Spalte wird die Methode angegeben, nach der das Carben erzeugt wurde.

Tabelle IV

Carben	Olefin	Cyclopropan	Q	Q_p	Methode: RCH ₂ Cl +
 ⁴⁵⁾ CH:	92,3	7,7	0,08	0,04	Natrium
 ²³⁾ CH:	52,0	48,0	0,92	0,23	Natrium
 CH:	48,4	30,2	0,64	0,32	Natrium
	51,2	35,0	0,68	0,34	Amylnatrium
 CH:	36,8	61,6	1,67	0,84	Natrium
	35,3	63,5	1,80	0,95	Amylnatrium
 ⁴⁵⁾ CH:	23,0	77,0	3,34	1,67	Natrium

Die Olefinbildung erfolgt jedoch nicht nur über einen carbenoiden Reaktionsweg, sondern auch über eine nicht vermeidbare β -Eliminierung. Das Verhältnis der konkurrierenden α - und β -Eliminierung ist von der Basenstärke abhängig. Bei der α -Eliminierung muß im Übergangszustand die gesamte C-H-Bindungsenergie durch die Energie der neuen Bindung zur angreifenden Base kompensiert werden, während bei der β -Eliminierung gleichzeitig eine neue Bindung ausgebildet wird. Die Aktivierungsenergie für die α -Eliminierung nimmt daher mit wachsender Basenstärke rascher ab als die der β -Eliminierung.



Mit Amylnatrium wird somit die α -Eliminierung begünstigt. Das Zurückdrängen der β -Eliminierung wird umso deutlicher erkennbar, je größer das Cyclopropan-Olefin-Verhältnis der carbenoiden Reaktion ist. So ist das Cyclopropan/Olefin-Verhältnis Q_p beim cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-system nur relativ wenig basenabhängig, während bei der entsprechenden trans-Verbindung ein deutlicher Unterschied hervortritt (Tabelle IV).

4.3. Photolytische Diazozersetzung

Die photolytische Zersetzung von cis- und trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die α -Eliminierung, wobei man jedoch den höheren Energiegehalt des Photolysecarbens beachten muß. Das cis-Carben liefert etwas mehr 1,5-Einschiebungsprodukt (XXI) und Umlagerungsprodukt (XXIV) als das entsprechende Carben aus der α -Eliminierungsreaktion. Auch beim trans-Photolysecarben liegt die Ausbeute des Umlagerungsproduktes XXIV etwas höher (s. Tabelle I und VIII) als bei der α -Eliminierung mit Amylnatrium.

In der Tabelle V sind die Cyclopropan- und Olefinausbeuten aus der 1,3- und 1,2-Hydridverschiebung zusammengestellt. Die fünfte Spalte gibt das statistisch korrigierte Cyclopropan-/Olefin-Verhältnis wieder.

Tabelle V

Carben	Olefin	Cyclo- propan	α	α_p	Methode: RCHN ₂
 CH:	92,0	8,0	0,09	0,05	²³⁾ TSH-Thermol.
 CH:	73,5	26,5	0,36	0,09	TSH-Thermol.
	57,8	43,2	0,75	0,19	²³⁾ Photolyse ³¹⁾
 CH:	47,0	38,0	0,81	0,41	Photolyse
 CH:	52,0	44,0	0,85	0,43	Photolyse
 CH:	27,5	72,5	2,60	1,30	²³⁾ TSH-Thermol.

Alkylcarbene bevorzugen als elektrophile Agentien tertiäre C-H-Bindungen gegenüber sekundären und primären. Dieser Selektivität wirkt die sterische Hinderung entgegen und je nach System und Energieinhalt bzw. Komplexierung des Carbens kann der Einfluß der Selektivität oder die sterische Hinderung das Produktverhältnis entscheidend beeinflussen. Man kann nun versuchen diese beiden Einflüsse getrennt zu interpretieren, indem man die Aktivierungsenergien in zwei Teile trennt ²³⁾: in einen Anteil für die Einstellung einer ekliptischen Konformation und in die eigentliche Einschiebungsreaktion mit der Übertragung des H-Atoms zum Carbenoiden C-Atom.

In der Tabelle VI sind die korrigierten Cyclopropan-Olefin-Konkurrenzen Q_p aus der α -Eliminierung und der photolytischen, thermischen und katalytischen Diazozersetzung zusammengestellt. Für alle Beispiele erfolgt Olefinbildung durch Reaktion mit einer tertiären C-H-Bindung und Cyclopropanbildung durch Einschiebung in eine sekundäre C-H-Bindung. Da die Carbene eine ähnliche Grundstruktur besitzen, kann man erwarten, daß sie annähernd gleiche Aktivierungsenergien für die 1,2- und 1,3-Hydridverschiebung benötigen.

Tabelle VI

Carben	$Q_{p \text{ phot.}}$	a) $Q_{p \text{ therm.}}$	b) $Q_{p \alpha\text{-El.}}$	$Q_{p \text{ Ag}^\oplus}$	$Q_{p \text{ Cu}^\oplus}$
 -CH:		0,05	0,04		
 -CH:	0,19	0,10	0,23	0,08	0,005
 -CH:	0,41		0,32	0,1	0,003
 -CH:	0,43		0,84	0,25	0,034
 -CH:		1,30	1,67		

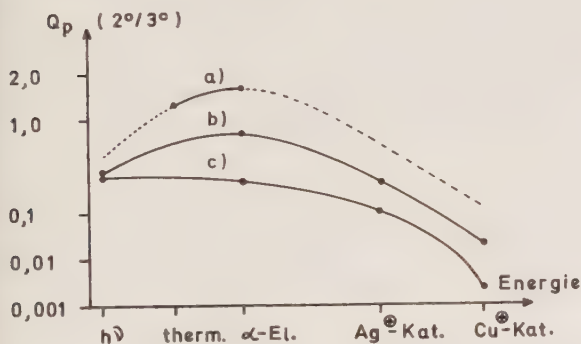
a) Bamford-Stevens-Reaktion

b) mit Natrium

Allerdings kann man für das Cyclopentylsystem eine Beeinflussung der Selektivität durch die Konformation nicht ausschließen. So ist z.B. der $\widehat{C_2C_3C_4}$ - Winkel, (S.21) besonders im gefalteten Fünfring, gegenüber dem normalen Tetraederwinkel verkleinert, sodaß die optimale sp^3 -Bastardisierung nicht mehr möglich ist. Die C-C-Bindungen im Ring sollten relativ mehr p-Charakter besitzen. Auch der ankondensierte Dreiring und die gegenseitige Abstoßung der H-Atome, die mit zunehmender Einebnung stärker wird, können die Aktivierungsenergie für die Hydridverschiebung verändern. Entscheidend beeinflußt wird jedoch das Cyclopropan-Olefin-Verhältnis durch die Aktivierungsenergie für die Einstellung einer ekliptischen Konformation. Mit zunehmend ekliptischer Konformation nimmt die Cyclopropanausbeute zu und erwartungsgemäß tritt dieser Einfluß beim energieärmeren, durch α -Eliminierung erzeugten, Carben deutlicher hervor. Während das korrigierte Cyclopropan-Olefin-Verhältnis Q_p beim photolytisch erzeugten cis- und trans-Bicyclo-

(3.1.0.)-hexyl-3-carben nur wenig ansteigt, liegt bei der α -Eliminierung das Verhältnis Q_p für das entsprechende trans-Carben fast dreimal so hoch wie beim cis-Carben. Beim Cyclopentylsystem geht die Cyclopropanbildung bei thermischer Zersetzung der Diazo-verbindung sowie bei der α -Eliminierung weit über das statistische Verhältnis hinaus.

Wahrscheinlich ist, daß Selektivität und sterische Hinderung in verschiedener Weise vom Energiegehalt des Carbens beeinflusst werden, sodaß man bei einer bestimmten Energie ein Maximum bzw. auch ein Minimum der Cyclopropanausbeute erwarten kann. Das Maximum der Cyclopropanausbeute ($2^\circ/3^\circ$) beim Cyclopentyl- und Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben sollte dann im Bereich der Energie der α -Eliminierung liegen. Die Höhe des Maximums wird durch die ekliptische Konformation bestimmt.



a) Cyclopentylcarben

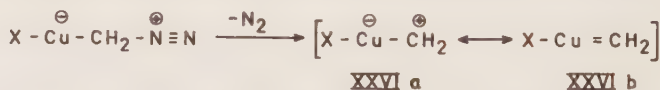
b) trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben

c) cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben

4.4. Katalytische Zersetzung der Diazoverbindungen

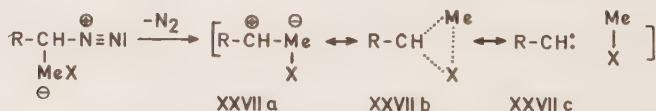
4.4.1. Metallsalzkatalyse

Durch Komplexierung mit einem Metallkation wird die Mesomeriestabilisierung der Diazoverbindungen aufgehoben und deren Zersetzung unter Stickstoffentwicklung eingeleitet.



Cu (I)-Salze zeigen eine große Tendenz zur Ausbildung von Komplexen mit polarisierbaren Liganden ⁵⁷⁾, da das Kupferkation als "class b" Ion ⁵⁸⁾ besonders dazu befähigt ist, eine dative π -Bindung auszubilden. Das entstehende Zwitterion XXVI b, ein "inverses" Kupferylid, kann als Komplex des freien Carbens mit dem Cu-Salz aufgefaßt werden, wobei die σ -Bindung Me-C geschwächt ist und durch eine π -Bindung von den besetzten d-Orbitalen des Metalls überlagert wird.

Im Gegensatz zum Diazomethan liefern die höheren Diazoalkane bei der metallkatalytischen Zersetzung C-H-Einschiebungsprodukte ³¹⁾. Als Ursache kann man eine Lockerung des Komplexes durch die Alkylgruppen und die Möglichkeit zur intramolekularen Einschiebung annehmen.



Für die Einleitung der Zersetzungsreaktion muß das Metallkation ein möglichst großes Komplexbildungsvermögen besitzen. Die Zersetzung mit Cu-Salzen verläuft daher sehr rasch, die mit Ag-Salzen bedeutend langsamer, während mit Salzen der Alkalimetalle keine Umsetzung mehr eintritt. Nach der Stickstoffspaltung jedoch sollte der carbenoide Charakter mit abnehmender Komplexstabilität ansteigen. Es ist daher verständlich, daß mit Silbersalzen die Cyclopropanausbeuten zunehmen (Tabelle VI). Auch für die α -Eliminierung, die sicher über eine metallorganische Zwischenstufe verläuft,

könnte man bei einer synchronen Ablösung von Me X einen Komplex XXVII b, c formulieren. Da Alkalimetalle nur äußerst schwache Komplexbildner sind, sollte sich bevorzugt die Struktur XXVII c ausbilden, wo Carben und Metallsalz nur noch durch eine gemeinsame Solvathülle zusammengehalten sind. Die gemeinsame Solvathülle sollte eine intramolekulare Einschiebungsreaktion begünstigen, während intermolekulare Reaktionen erschwert sind. Wahrscheinlicher als die Struktur XXVII a ist eine mit der N₂-Abspaltung synchrone Annäherung des Anions (XXVII b). Bei der Struktur XXVII a sollte mit zunehmender Komplexstabilität eine Bevorzugung der Wagner-Weerwein-Umlagerung auftreten. Durch die Metall-C-Bindung ist die Lage der Doppelbindung festgelegt, sodaß dabei nur das symmetrische Olefin XXIV gebildet wird. Die experimentellen Befunde (Tabelle VIII) deuten jedoch eher darauf, daß das Umlagerungsprodukt aus einer Konkurrenzreaktion des Carbens entstanden ist und seine Menge nur von der Energie des Carbens abhängt. Die Aktivierungsenergie für die Umlagerung sollte dann über der der γ -Einschiebung liegen. Die Ausbeuten an Umlagerungsprodukten nehmen in der gleichen Reihenfolge wie die Q_p-Werte (Tabelle VI), mit zunehmender Komplexierung des Carbens, ab. Die Ausbeuten an Umlagerungsprodukten beim cis-Carben liegen höher als beim trans-Isomeren. Diese Erscheinung, daß im cis-Carben die Aktivierungsenergie für die Umlagerung niedriger liegt, wurde schon durch die erhöhte Ringspannung erklärt.

Die bei der photolytischen Zersetzung und bei der α -Eliminierung beobachtete 1,5-Hydridverschiebung erfolgt nicht bei der katalytischen Zersetzung.

Tabelle VIII	: Umlagerungsprodukt ^{a)}  XXIV			
Carben	Reaktionsmethode			
	Photolyse	α -Elimin.	Ag ⁺ -Katal.	Cu ⁺ -Katal.
 -CH	2,8	1,6 ^{b)} 1,2 ^{c)}	0,5	0,2
 -CH	8,5	10,5 ^{b)} 7,3 ^{c)}	1,9	1,3

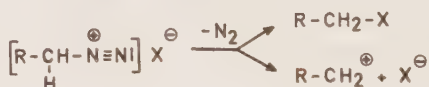
Zur Tabelle VIII:

- a) relative Ausbeute, korrigierte Werte aus der Tabelle I,
- b) mit Natrium (vergl. e) in Tabelle I)
- c) mit Amylnatrium

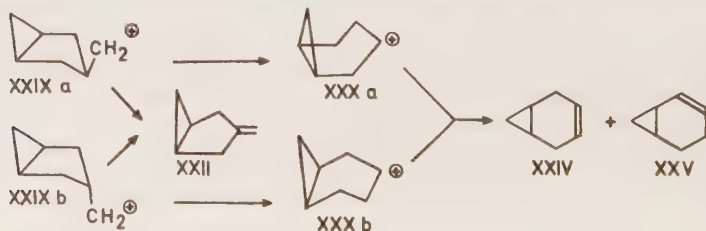
Wie bei der α -Eliminierung ist es auch bei der katalytischen Zersetzung nicht ausgeschlossen, daß die Reaktionsprodukte in einer Synchronreaktion unter Umgehung einer Carbenzwischenstufe gebildet werden. Jedoch lassen sich die Ergebnisse der photolytischen und katalytischen Diazozersetzung sowie der α -Eliminierung über eine gemeinsame Carbenzwischenstufe erklären. Das Verhältnis der Endprodukte ist dann nur abhängig von der Energie bzw. Komplexierung des Carbens und der aufzuwendenden Aktivierungsenergie.

4.4.2. Protonenkatalyse

Durch Säuren wird die stabilisierende Mesomerie in Diazoalkanen unter Anlagerung eines Protons aufgehoben. Das entstehende, instabile Diazoniumkation zerfällt sofort weiter, wobei zwei Reaktionswege möglich sind, die von der Nucleophilie des Säureanions bestimmt werden.



Bei schwachen Säuren mit nucleophilen Anion wird das Anion alkyliert. So erhält man mit Carbonsäuren in guter Ausbeute die entsprechenden Ester (s.5.3.8. und 5.3.10.). Säuren, deren Anion schwach nucleophil ist, bewirken die katalytische Zersetzung zum Carbonium-Ion und dessen Folgeprodukte. Für die Bildung der Reaktionsprodukte kann man folgenden Weg annehmen.



Die Carboniumionen XXIX a und b können durch Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Ringerweiterung die Carboniumionen XXX a und b bilden, die sich durch einen exo- und endständigen Cyclopropanring unterscheiden. Die exo- und endständige Lage beeinflusst die prozentuale Zusammensetzung der Olefine XXIV und XXV. In beiden Fällen wird jedoch bevorzugt das unsymmetrische, mit dem Cyclopropanring konjugierte Olefin XXV gebildet. Außerdem entstehen aus dem cis- und trans-Carboniumion (XXIX a, b) Cyclopropane, deren Bildung nach folgendem Schema erfolgen kann. Auch die Bildung der anderen Reaktionsprodukte über diese Zwischenstufe ist denkbar.



Die Bildung der Cyclopropane über eine Zersetzung der Diazoverbindung durch Tageslicht konnte in Kontrollversuchen ausgeschlossen werden. Gegen eine solche Möglichkeit spricht auch, daß bei der Protolyse von beiden Diazoverbindungen etwa gleiche Mengen Cyclopropan gebildet werden, während bei katalytischer Zersetzung mit CuSCN aus der cis-Diazoverbindung (XV a) nur noch Spuren von Cyclopropanen gebildet werden. Außerdem wird die Cyclopropanbildung über ein energiereiches Carboniumion auch an anderen Systemen beobachtet ^{16,31}). In der Tabelle IX sind verschiedene Systeme und Reaktionsmethoden zusammengefaßt, bei denen Cyclopropane entstehen.

Tabelle IX

Ausgangs- verbindung	Reaktion	Cyclopropan- bildung %
 -CHN ₂	Protolyse	10,9
 -CHN ₂	Protolyse	6,0
 -CHN ₂	Protolyse	6,3
 -CH ₂ OH	Deoxydation	4
 -CH ₂ OH	Deoxydation	2
 -CH ₂ NH ₂	Desaminierung	10

4.5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen über intramolekulare Reaktionen des Bicyclohexyl-3-carbens führten zu folgenden Ergebnissen.

- 1) Beim trans-Carben konkurrieren 1,2- und 1,3-Hydridverschiebung mit der Alkylwanderung. Beim cis-Carben tritt zusätzlich eine 1,5-Hydridverschiebung auf.
- 2) Die Cyclopropanausbeuten nehmen in der Reihenfolge ab: Cyclopentylcarben > trans- > cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexylcarben > Cyclohexylcarben. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Abweichung von der ekliptischen Konformation der H-Atome und des Carben-C-Atoms zu. Die Tendenz zur Skelettlagerung verläuft parallel zur Ringspannung. Sie nimmt in folgender Reihenfolge zu: Cyclohexyl- < Cyclopentylcarben < trans- < cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-carben < Cyclobutyl- < Cyclopropylcarben.
- 3) Das Verhältnis der γ -Einschiebungsprodukte zu den Produkten der β -Hydridverschiebung ist beim photolytisch erzeugten cis- und trans-Carben annähernd gleich. Bei der α -Eliminierung tritt die γ -Einschiebung beim cis-Carben stark zurück zugunsten der Olefinbildung. Beim trans-Carben dagegen steigt die Cyclopropanausbeute stark an und übertrifft die des Photolysecarbens bei weitem.
- 4) Die katalytische Zersetzung der Diazoverbindungen mit Silbersulfat führt zu hohen Cyclopropanausbeuten. Mit Kupferrhodanid werden nur niedrige Cyclopropanwerte erhalten. Die Ausbeuten an γ -Einschiebungsprodukten sind beim trans-Produkt in beiden Fällen wieder höher als beim cis-Isomeren. Bei der katalytischen Zersetzung der cis-Diazoverbindung entstehen keine 1,5-Einschiebungsprodukte.
- 5) Bei der protonenkatalysierten Zersetzung der cis- und trans-Diazoverbindung mit KHSO_4 entstehen Cyclopropane. Im Gegensatz zu den carbenoiden Reaktionen ist die Cyclopropanbildung aus der cis- und trans-Verbindung etwa gleich groß.

5. Experimenteller Teil

5.1. Physikalische Meßmethoden

Gaschromatographie:

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden verschiedene Geräte benutzt:

a) Perkin Elmer Fraktometer F 6(PE)

Säulen: Typ M 87 (Marlophen 87 auf Teflon, Länge 2 m)

Typ O (15 % Silikonfett DC auf Celite 545, Länge 2 m)

Typ K (Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 545, Länge 2 m)

Dedektor: Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (WLD)

Trägergas: Wasserstoff

Säule: Typ 1G3 (Golay-Säule, beschichtet mit Propylenglykol, Länge 50 m)

Dedektor: Flammenionisationsdedektor (Fid)

Trägergas: Stickstoff

b) Wilkens Aerograph A 90-P3 (WA)

Säule: Carbowax-20M (20 % Carbowax auf Chromosorb W; Länge 6 m)

Typ O (16 % Silikonöl 550 auf Chromosorb P, Länge 6 m)

Dedektor: WLD

Trägergas: Wasserstoff

c) Präparativer Gaschromatograph (PGC), entwickelt und gebaut im Chem. Institut Marburg

Säule: Typ O (15 % Silikonöl 550 auf Kieselgur, Länge 2 m)

Dedektor: WLD

Trägergas: Helium

Infrarotspektren:

IR-Spektren wurden mit dem Infracord-Gerät der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film, Feststoffe als Nujol-anreibung vermessen.

Kernresonanzspektren:

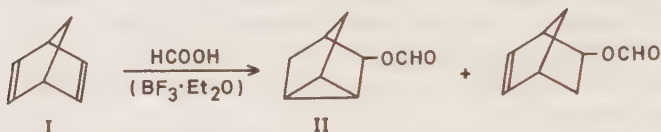
NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian S-60 A (Varian-Associates, Palo Alto, California) vermessen. Die Eichung erfolgte mit Tetramethylsilan (TMS). Je nach den Erfordernissen wurde TMS als innerer oder äußerer Standard verwendet. Als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff.

Schmelzpunkt:

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop (Fa. Reichert, Wien) bestimmt und sind unkorrigiert.

5.2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

5.2.1. 3-Nortricyclylformiat (II) wurde nach der Methode von Schmerling, Luvisi und Welch ⁵⁹⁾ gewonnen. Andere Darstellungsmethoden ⁶⁰⁻⁶²⁾ führen zu wesentlich ungünstigeren Ausbeuten.



In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler wurden 350 g (6,8 Mol) 90 %ige Ameisensäure ⁶³⁾ mit 10 g Borfluorid-Ätherat vermischt. Unter intensivem Rühren wurde bei Zimmertemperatur 92 g (1 Mol) Bicyclo-(2.2.1.)-2,5-heptadien zugetropft. 30-60 Minuten nach der vollständigen Zugabe erwärmte sich das Gemisch auf ca. 60°. Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserbad wieder auf 20-30° abgekühlt und anschließend noch 15 Stunden lang weiter gerührt. Während dieser Zeit wurde das ursprüngliche 2-Phasensystem zu einer einphasigen, tief bernsteinfarbigen Lösung. Diese wurde mit 1 Liter Wasser ausgeschüttelt und die untere, ölige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch 2 x mit je 200 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit konzentrierter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert mit MgSO₄ getrocknet und anschließend fraktionierend über eine Füllkörperkolonne destilliert.

Im Gaschromatogramm findet man etwa 90 % Nortricyclylformiat und 10 % Dehydronorbornylformiat (Im Rohprodukt lagen die beiden Ester im Verhältnis 4:1 vor).

Ausbeute: 97 g (70 % d.Th.; Lit.: 63 %)

Sdp. 65-66°/12-13 mm (Lit.: 63-67°/12 mm)

5.2.2. Nortricyclanol (III)

Zu 90 g (0,65 Mol) 3-Nortricyclylformiat wurden 150 ml einer Methanolatlösung in Methanol ^{61,64} gegeben, die 0,5 g Natrium enthielt. Die anfangs schwach exotherm verlaufende Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad und Abdestillieren des entstehenden Methylformiates zu Ende geführt. Das überschüssige Methanol wurde zum größten Teil im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Kristallbrei wurde mit 100 ml Wasser versetzt und 3 mal mit 100 ml Petroläther (40-60°) extrahiert. Das nach dem Abdampfen des Pentans erhaltene Rohprodukt (Schmp. 99-101°, Lit.: 101-102° ⁵⁹) war für die weitere Umsetzung bereits sauber genug.

Ausbeute: 63 g (88 % d.Th., 95 % d.Lit. ⁶⁰).

Eine aus gaschromatographisch gereinigtem Ester erhaltene Probe, die wie oben aufgearbeitet und zusätzlich aus Methanol/H₂O umkristallisiert wurde, schmolz bei 108-109°.

(Lit.: 106-107° ⁶¹), 108° ⁶⁵), 105-109° ⁶⁶), 108-110° ⁶⁴)

5.2.3. 3-Nortricyclanon (IV) ⁶⁴ durch Oxydation von Nortricyclanol mit CrO₃ in Eisessig ⁶⁷).

Zu 100 ml Eisessig wurden 55 g (0,5 Mol) Nortricyclanol (III) gegeben und die Lösung auf 50° erwärmt. Nun wurden unter Kühlen und Rühren 40 g (0,4 Mol) Chromtrioxyd in 50 ml 80 %iger Essigsäure so zugetropft, daß die Temperatur 55° nicht überstieg. Nach vollständiger Zugabe wurde die Lösung noch 18 Stunden auf 50° gehalten.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 1 Liter Wasser gegossen und die wässrige Lösung 5 mal mit je 100 ml Äther ausgezogen. Die Ätherextrakte wurden mit gesättigter K₂CO₃-Lösung neutralisiert, mit CaCl₂ getrocknet und eingeengt.

Bei der Destillation des Ketons kam es vor, daß die Substanz beim Abkühlen kristallisierte. Nach einiger Zeit und besonders schnell bei Luftzutritt erweichten die Kristalle und schmolzen.

Ausbeute: 39 g (72 % d.Th., 88 % d.Lit.)

Sdp. 63-67°/13 mm (Lit. 60-65°/12 mm)

5.2.4.1. cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäure (V a) durch stereospezifische Spaltung des nicht enolisierbaren Tricyclanon mit Kalium-t-butylat in Dimethylsulfoxyd 53,68,69).

20 g (0,185 Mol) 3-Nortricyclanon wurden bei 5-10° zu einer Lösung von 112 g (1 Mol) Kalium-t-butylat und 31 g (0,42 Mol) t-Butanol in 440 ml DMSO gegeben (Molverhältnis Butylat : Butanol wie 10 : 4).

Die Spaltung des Ketons in DMSO-Lösung ist extrem empfindlich gegenüber Wasser und t-Butanol. Die besten Ausbeuten werden erzielt bei einem Molverhältnis von Butylat : H₂O wie 10 : 3. Um dieses Verhältnis genau einzuhalten, muß man von sublimierten Butylat ausgehen und die entsprechende Menge Wasser zusetzen. Bei den folgenden Versuchen wurde jedoch nur unsublimiertes, t-Butanol enthaltendes, Kalium-t-butylat verwendet.

Das Butylat ⁷⁰⁾ wurde durch Umsetzung von 39,1 g (1 Grammatom) Kalium mit 820 ml tert.-Butanol und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols erhalten. Bei 0,2 - 0,3 Torr und 180 - 200° ließ sich der Alkohol bis zu einem Butylat-/Butanol-Verhältnis von 10 : 4 entfernen.

Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 5-10° intensiv gerührt, anschließend im Eisbad gekühlt, mit kalter, konzentrierter HCl sorgfältig neutralisiert und 3 mal mit je 100 ml Petroläther (40-60°) extrahiert.

Die Pentanextrakte wurden mit einer wässrigen K₂CO₃-Lösung (150 ml) so lange ausgeschüttelt, bis sich kein CO₂ mehr entwickelte und die wässrige Phase alkalisch reagierte. Die wässrige Phase wurde in der Kälte mit Aktivkohle behandelt und anschließend mit verdünnter HCl schwach angesäuert. Das sich abscheidende Öl wurde abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels, kristallisierte die Säure im Eisschrank nach 2-3 Stunden aus.

Ausbeute: 14,5 g (62 % d.Th., 95 % d.Lit.)
Schmp. 28-30° (Lit.30-31°)

Diese Ausbeute wurde erst bei den letzten Ansätzen erreicht. Anfangs lag die Ausbeute meist um 30 %, im ungünstigen Fall bei 8,9 %. Auch die Literaturausbeute von 65 % gibt nur die Maximalausbeute unter optimalsten Bedingungen wieder. In einer neueren Arbeit ⁶⁹⁾ mit Äther als Lösungsmittel wurde sogar eine Ausbeute von 89 % erzielt.

Das IR-Spektrum stimmt mit der Literaturangabe überein ⁷¹⁾.

2900 cm ⁻¹	OH stretch, breit
1700 cm ⁻¹	C=O stretch
1240 cm ⁻¹	C-O stretch
1040, 1020 cm ⁻¹	Cyclopropan
940 cm ⁻¹	OH deformation out of plane, breit
820, 805, 750 cm ⁻²	CH ₂ rock

NMR: s. Abb. im Anhang

Das NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts bei 9,6 τ und 10,0 τ , die von H₁ (cis ständig zu H₃) und H₂ stammen (H₁ und H₂ koppeln mit je 2 H₃ und mit sich selbst).

Die zwei Brückenwasserstoffe H₃ erscheinen bei 8,8 τ , und H₅ bei 7,1 τ . (Bezifferung der H-Atome bei 5.3.7.)

5.2.4.2. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäure (V b) ⁶⁹⁾

durch Epimerisierung der cis-Säure.

Die Reaktionslösung mit der entsprechenden cis-Säure (5.2.4.) wurde 48 Stunden lang auf 60° erhitzt. Isolierung und Reinigung ist der Darstellung der cis-Säure analog. Die trans-Säure wurde noch einmal zusätzlich aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 79 % d.Th.

Schmp. 56-58° (Lit.: 58-59°)

IR:	2900 cm ⁻¹	OH stretch, breit
	1700 cm ⁻¹	C=O stretch
	1280 cm ⁻¹	C-O stretch
	1030, 1010 cm ⁻¹	Cyclopropan
	820, 780, 725, 700 cm ⁻¹	CH ₂ rock

NMR-Spektrum: s. Abb. im Anhang

Multipllett für H_1 bei 9,6 τ ähnlich wie beim cis-Produkt, während das Multipllett für H_2 bei 9,8 τ stärker in Richtung kleinerer Feldstärken verschoben ist. Das Multipllett für H_5 ist weit nach höherem Feld verschoben und fällt mit den Protonen H_4 zusammen. Das Signal für die Brückenwasserstoffatome H_3 liegt bei 8,75 τ (s. 5.3.7.).

5.2.5.1. cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäuremethylester (VI a)

41 g (0,325 Mol) cis-Säure (V a) wurden mit einer ätherischen Diazomethanolösung aus 46 g (0,45 Mol) Nitrosomethylharnstoff umgesetzt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers wurde fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug 42,4 g (93,5 % d.Th.). Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß die cis-Säure ca. 7 % des trans-Isomeren enthielt.

Die Retentionszeit betrug für den trans-Ester 14,4 und für den cis-Ester 17,0 min (PE 4 m O, 130°, 50 ml/min).

Ein Teil des Estergemisches wurde gaschromatographisch gereinigt.

Sdp.	69-70°/12-13 mm,	n_D^{25}	1,4590
IR:	1740 cm^{-1}	C=O stretch	
	1210 cm^{-1}	C-O stretch	
	1190, 1170 cm^{-1}	C-O	
	1050, 1020 cm^{-1}	Cyclopropan	
	820, 750 cm^{-1}	CH ₂ -rock	

5.2.6.1. cis-3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VII a)

durch Reduktion der entsprechenden cis-Säure bzw. des Esters mit $LiAlH_4$.

12,6 g (0,1 Mol) cis-Säure (V a) in 20 ml abs. Äther wurden unter ständigem Rühren zu 3,8 g (0,1 Mol) $LiAlH_4$ in 30 ml absolutem Äther so zugetropft, daß der Äther mäßig siedete. Nach vollständiger Zugabe wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und vorsichtig mit einer ausreichenden Wassermenge zersetzt. Die ätherische Lösung wurde durch Zentrifugieren vom ausgeschiedenem Aluminiumhydroxyd abgetrennt. Das Hydroxyd wurde noch zweimal mit je 30 ml Äther aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet, eingeeengt und im Vakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 10,4 g (93 % d.Th.)
 Sdp. 84-85°/12-13 mm (Lit.: 69-70°/0,25 mm)
 n_D^{25} 1,4801 (Lit.: n_D^{25} 1,4784⁶⁹⁾)

Der cis-Alkohol enthält ca. 6 % des trans-Isomeren. Die Retentionszeit betrug 20,1 min für den trans- und 22,7 min für den cis-Alkohol (PE 2 m K, 160°, 57 ml/min).

IR: 3300 cm^{-1} O-H... stretch
 1030 cm^{-1} Cyclopropan
 810, 750 cm^{-1} CH₂ rock

Bei Reduktion des entsprechenden Methylesters mit LiAlH₄ betrug die Ausbeute 91 % d.Th..

5.2.6.2. trans-3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VII b)

Die Darstellung des trans-Alkohols erfolgte analog zu 5.2.6.1. durch Reduktion der trans-Säure mit LiAlH₄.

Ausbeute: 92 % d.Th.
 Sdp. 89°/18,5 mm
 n_D^{25} 1,4772 (Lit.: n_D^{25} 1,4752⁶⁹⁾)

IR: 3300 cm^{-1} O-H...H stretch
 1020 cm^{-1} Cyclopropan
 810, 765 cm^{-1} CH₂ rock

5.2.7.1. cis-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VIII a) aus dem Alkohol mit Thionylchlorid-Pyridinkomplex in CHCl₃^{72,73)}. Zu einer eiskalten Lösung von 10,2 g (0,13 Mol) Pyridin in 15 ml Chloroform wurden 14,3 g (0,12 Mol) Thionylchlorid gegeben. Zu dieser Lösung wurden, wieder unter Eiskühlung, 11,2 g (0,1 Mol) des cis-Alkohols (VII a) in 10 ml CHCl₃ langsam zugetropft. Gegen Ende der Zugabe scheidet sich ein Pyridiniumsalz aus, das durch leichtes Erwärmen wieder gelöst wird. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und das Pyridinhydrochlorid

mit dreimal 20 ml H_2O extrahiert. Die Chloroform- und Wasserphase sind schwarz gefärbt und lassen sich schwer erkennen. Die Chloroformlösung wurde mit $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und das Chloroform im Vakuum entfernt (schäumt leicht über). Anschließend wurde das Chlorid im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 10,2 g (78 % d.Th.)
 Sdp. $57-58^\circ/12-13$ mm
 $n_D^{21,5}$ 1,4793

$C_7H_{11}Cl$	Ber.	C	64,37	H	8,49	Cl	27,15
(130,6)	Gef.	C	64,01	H	8,29	Cl	26,95

IR: 1260 cm^{-1} CH_2Cl wag
 1020 cm^{-1} Cyclopropan
 815, 755 cm^{-1} CH_2 rock
 730, 685 cm^{-1} C-C-C-Cl cis-trans-stretch

Retentionszeit 13,0 min (PE 4 m O, 130° , 50 ml/min) für cis-Chlorverbindung. Sie enthält noch ca. 3 % des trans-Isomeren mit einer Retentionszeit von 11,5 min.

5.2.7.2. trans-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VIII b)

wurde aus dem trans-Alkohol VII b nach der Vorschrift 5.2.7.1. erhalten. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß die trans-Chlorverbindung mit 8-11 % des cis-Isomeren verunreinigt ist.

Ausbeute: 70 % d.Th.
 Sdp. $63^\circ/20,5$ mm
 n_D^{25} 1,4768

IR: 1280 cm^{-1} CH_2Cl wag
 1025 cm^{-1} Cyclopropan
 815, 770 cm^{-1} CH_2 rock
 718, 683 cm^{-1} C-C-C-Cl cis-trans-stretch

5.2.8.1. cis-3-Brommethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (IX a) wurde analog einer Vorschrift von G.A. Wiley ⁷⁴⁾ dargestellt. Unter N₂ wurden 33,6 g (0,3 Mol) cis-Alkohol VII a und 84 g (0,32 Mol) Triphenylphosphin in 200 ml trocknes DMF ⁷⁵⁾ gegeben. Mit konz. H₂SO₄ getrocknetes Brom wurde nun innerhalb von 20 min. so zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unterhalb von 50° gehalten wurde. Die Zugabe wird beendet, wenn 2 Tropfen Brom der Lösung eine bleibende Orangefärbung geben. Alle flüchtigen Stoffe wurden dann bis zu einer Badtemperatur von 130° im Ölpumpenvakuum in eine mit Trockeneis gekühlte Falle destilliert. Zum Destillat wurde 1 Liter kaltes Wasser gegeben. Das Bromid schied sich ab. Es wurde abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 43,9 g (83 % d.Th.)
 Sdp. 69°/13 mm
 n_D^{25} 1,5056

C ₇ H ₁₁ Br	Ber.	C	48,00	H	6,34	Br	45,66
(175,1)	Gef.	C	48,24	H	6,31	Br	45,69

IR: 1215, 1235 cm⁻¹
 1020 cm⁻¹ Cyclopropan
 810, 745 cm⁻¹ CH₂ rock

5.2.9.1. cis-3-Azidomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (X a) wurde nach einer Analogvorschrift von E. Lieber ⁷⁶⁾ dargestellt. Zu einer Mischung von 16,5 g (0,25 Mol) mit Hydrazinhydrat aktiviertem NaN₃ ⁷⁷⁾ in 200 ml Diäthylenglykol-monoäthyläther und 35 ml Wasser wurden 35 g (0,2 Mol) des Bromids (IX a) auf einmal zugegeben. Nach einigen Minuten Rühren war alles gelöst. Unter Rühren wurde die Lösung innerhalb 2 Stunden auf 95° aufgeheizt und 36 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 1 l Eiswasser gegeben. Die untere, wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 ml Äther ausgezogen. Die Ätherextrakte und die ursprüngliche obere Phase wurden vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 23,5 g (86 % d.Th.)
 n_D^{25} 1,4756

IR: 2100 cm^{-1} $-\text{N}_3$
 1240, 1260 cm^{-1}
 1020 cm^{-1} Cyclopropan
 810, 745 cm^{-1} CH_2 rock

Die Retentionszeit betrug 16,1 min (PE, 2 m M 87, 140°, 40 ml/min).

5.2.10.2. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäureamid (XI b)

aus Nortricyclanon (IV) und Natriumamid durch Erhitzen in inerten Lösungsmitteln 78).

Zu 130 g (0,2 Mol) einer 30 proz. Suspension von NaNH_2 in Benzol wurden langsam unter Rühren 54 g (0,5 Mol) 3-Nortricyclanon zugeotropft. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch stark. Es wurde 30 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung gekühlt, überschüssiges NaNH_2 vorsichtig mit Wasser zersetzt, die benzolische Lösung zweimal mit 100 ml H_2O gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Die Rohausbeute betrug 36 g (Fp. 195-198°). Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Petroläther/Benzol wurden schuppige, silbrig glänzende Kristalle erhalten.

Ausbeute: 29,8 g (46 % d.Th., Lit. Ausb. 27 % 53)
 Schmp. 199-199,5° (Lit. 200-201° 53), als cis-Produkt angesehen)

IR: 3350, 3150 cm^{-1} NH_2 - stretch
 (Nujol) 1650, 1620 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ stretch, NH_2 deformation
 1300 cm^{-1} $\text{C}-\text{N}$ stretch
 1135, 720 cm^{-1} NH_2 rock
 1020, 1000 cm^{-1} Cyclopropan
 810, 775 cm^{-1} CH_2 rock

5.2.11.1. cis-3-Aminomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XII a) aus dem Azid (X a) durch Reduktion mit LiAlH_4 ⁷⁹⁾. Die Darstellung des cis-Amins über das gemischte Anhydrid mit Chlorameisensäure-äthylester und Umsetzung zum Amid (s.5.3.1.) ist dem Syntheseweg über das Azid mindestens gleichwertig.

Zu einer Suspension von 30 g LiAlH_4 (0,8 Mol, 4 facher Überschuß) in 150 ml trocknen Äther wurden 27 g Azid (X a) in 50 ml Äther so zugetropft, daß die Lösung schwach siedete. Es wurde 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt und die ätherische Phase durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Hydroxydniederschlag wurde noch zweimal mit je 100 ml Äther aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden eingeeengt, in 10 %iger HCl aufgenommen und die sauren und neutralen Anteile durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die saure, wäßrige Lösung wurde mit 15 %iger KOH stark alkalisch gestellt, das Amin in Äther aufgenommen, über KOH getrocknet und mit trockenem HCl-Gas als Hydrochlorid gefällt. Das hygroskopische Produkt wurde rasch abgesaugt und noch ätherfeucht in einen Exsikkator überführt. Durch vorsichtiges Evakuieren wurde der restliche Äther abgezogen.

Ausbeute: 26,0 g des Hydrochlorides (89 % d.Th.)
Schmp. 261-265° unter Zers.

Ein Teil des Hydrochlorides wurde in das freie Amin überführt und destilliert. Die Retentionszeit betrug 16,6 min (PE, 2 m M 87, 140°, 40 ml/min).

Sdp. 167°/760 mm,
 n_D^{25} 1,4750

IR:	3350, 3250 cm^{-1}	NH_2 stretch
	1600 cm^{-1}	NH_2 deformation
	1075 cm^{-1}	C-C-N stretch
	1020 cm^{-1}	Cyclopropan
	810, 745 cm^{-1}	CH_2 rock

5.2.11.2. trans-3-Aminomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XII b)

aus dem Amid durch Reduktion mit LiAlH_4 .

25 g (0,2 Mol) trans-Amid XI b wurden in kleinen Anteilen zu einer gerührten Suspension von 11,5 g (0,3 Mol) LiAlH_4 in 150 ml Äther gegeben. Dann wurde 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Eisbad gekühlt und zersetzt, indem nacheinander Wasser, 15 %ige NaOH und wieder Wasser zugesetzt wurden (für n g LiAlH_4 : n $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$, n cm^3 15 %ige NaOH und 3 n $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ 80)).

Es wurde noch 20 Minuten weitergerührt und dann vom körnigen Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wurde noch zweimal mit 50 ml Äther ausgewaschen.

Die Isolierung erfolgte wie unter 5.2.11.1. beschrieben. Die Retentionszeit betrug 15,3 min (PE, 2 M 87, 140° , 40 ml/min.).

Ausbeute: 26,8 g des Hydrochlorides (91 % d.Th.)
Schmp. $265-275^\circ$ unter Zers.

Amin: Sdp. $162^\circ/760 \text{ mm}$; $62^\circ/18 \text{ mm}$
 n_D^{25} 1,4735

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$	Ber.	C	75,62	H	11,78	N	12,60
(111,2)	Gef.	C	72,14	H	11,63	N	11,72

IR (Amin): 3350, 3250 cm^{-1} NH_2 stretch
1600 cm^{-1} NH_2 deformation
1080 cm^{-1} C-C-N stretch
1020 cm^{-1} Cyclopropan
815, 760 cm^{-1} CH_2 rock

5.2.12.1. cis-3-Ureidomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XIII a)

37 g (0,25 Mol) cis-Amin-hydrochlorid (XII a) wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 25 g (0,3 Mol) KOON versetzt und 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt.

Nach 24 Stunden wurde der Harnstoff abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Ätzkali getrocknet. Die Rohausbeute betrug 34,5 g mit einem Schmelzpunkt von $94-96^\circ$. Der Harnstoff wurde aus Petroläther ($60-70^\circ$) umkristallisiert.

Ausbeute: 31,2 g (81 % d.Th.)
Schmp. 118-119°

C ₈ H ₁₄ N ₂ O (154,22)	Ber.	C	62,31	H	9,15	N	18,17
	Gef.	C	62,49	H	8,96	N	18,14

IR: 3400, 3200 cm⁻¹ NH₂ stretch
1650 cm⁻¹ C=O stretch
1610 cm⁻¹ NH₂ deformation
1550 cm⁻¹ CNH
1015 cm⁻¹ Cyclopropan
810, 748 cm⁻¹ CH₂ rock

5.2.12.2. trans-3-Ureidomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XIII a)

wurde, analog der Vorschrift 5.2.12.1. aus 37 g (0,25 Mol) trans-Aminhydrochlorid (XII b) dargestellt. Das Rohprodukt schmolz bei 141-142°. Der Harnstoff ließ sich leicht aus Wasser umkristallisieren.

Ausbeute: 33,8 g (88 % d.Th.)
Schmp. 144-145°

C ₈ H ₁₄ N ₂ O (154,22)	Ber.	C	62,31	H	9,15	N	18,17
	Gef.	C	63,30	H	9,03	N	18,67

IR: 3400, 3200 cm⁻¹ NH₂ stretch
1650 cm⁻¹ C=O stretch
1610 cm⁻¹ NH₂ deformation
1550 cm⁻¹ CNH
1010, 1030 cm⁻¹ Cyclopropan
815, 760 cm⁻¹ CH₂ rock

5.2.13.1. N-Nitroso-cis-3-ureidomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XIV a)

Zu einer Lösung von 15,4 g (0,1 Mol) cis-Harnstoff (XIII a) in 60 ml Eisessig wurden langsam unter Kühlen mit Eiswasser 8,3 g (0,12 Mol) NaNO₂ in 20 ml H₂O zugetropft. Gegen Ende der Zugabe (nach ca. 30 Minuten) scheidet sich die Nitrosoverbindung auf der

Oberfläche der Lösung ab. Die Reaktionslösung wurde noch 30 Minuten stehengelassen. Anschließend wurde mit dem doppelten Volumen Eiswasser verdünnt, die Nitrosoverbindung abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Zum Umkristallisieren wurde der Nitrosoharnstoff in wenig heißem Essigester gelöst und in der Hitze mit Petroläther (60-70°) versetzt, bis die erste Trübung auftrat. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Nitrosoharnstoff im Exsikkator getrocknet. Die Nitrosoverbindung war ganz schwach gelb gefärbt.

Ausbeute: 12,1 g (66 % d.Th.)
Schmp. 103° unter Zers.

$C_8H_{13}N_3O_2$ (183,22)	Ber.	C	52,45	H	7,15	N	22,94
	Gef.	C	52,79	H	7,28	N	23,10

IR (cm^{-1}): 3350 (NH_2), 3200 (NH), 1690 (C=O), 1600, 1195, 1050, 1020, 970, 873, 850, 808 und 746 (CH_2 -rock), 690.

s. Abb. im Anhang

5.2.13.2. N-Nitroso-trans-3-ureidomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan(XIV b)

15,4 g (0,1 Mol) trans-Harnstoff XIII a wurden analog 5.2.13.1. nitrosiert und isoliert. Der erhaltene trans-Nitrosoharnstoff war deutlich gelb gefärbt.

Ausbeute: 13,2 g (72 % d.Th.)
Schmp. 144-145°

$C_8H_{13}N_3O_2$ (183,22)	Ber.	C	52,44	H	7,15	N	22,94
	Gef.	C	52,65	H	7,24	N	23,06

IR (cm^{-1}): 3350 (NH_2), 3200 (NH), 1690 (C=O), 1600, 1180, 1050, 1010, 925, 850, 819 und 758 (CH_2 -rock), 690.

s. Abb. im Anhang

5.2.14.1. cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan (XV a)

5 g (27 mmol) cis-Nitrosoharnstoff (XIV a) wurden portionsweise, unter intensiven Rühren in 60 ml eiskaltes Pentan eingetragen, das mit 10 ml 30 %iger KOH unterschichtet war. Die Zersetzung dauerte 10-15 Minuten. Dabei trat anfangs eine schwache Gasentwicklung auf. Die gelbgefärbte Pentanphase wurde abdekantiert und die Lauge noch zweimal mit je 10 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentan-extrakte wurden 1 Stunde über KOH getrocknet. Auf Säurezusatz (Eis-essig) entfärbte sich eine Probe unter N_2 -Entwicklung völlig.

Gehaltsbestimmung:

Zu einem bestimmten Volumen (10 ml) der Diazolösung in Pentan wurde ein Überschuß an Benzoesäure gegeben und mit dem gleichen Volumen eines Methanol/Wasser-Gemisches (1:1), dessen Blindwert bestimmt wurde, versetzt. Mit 0,1 n NaOH wurde gegen Phenolphthalein titriert.

Die Ausbeute an Diazoverbindung, bezogen auf Nitrosoharnstoff, betrug in Pentan 85-90 % und in Äther 60 %. Ähnliche Werte ergaben sich aus der Stickstoffentwicklung beim Belichten. Die Jodtitration ergab falsche Werte (38 % in Pentan), da das Diazoalkan ein β -H-Atom enthält und das entstehende Dijodid Jodwasserstoff eliminiert.

5.2.14.2. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan (XV a)

trans-Nitrosoharnstoff (XV b) wurde analog zur Vorschrift 5.2.14.1. zersetzt.

Gehaltsbestimmung: wie unter 5.2.14.1.

Die Ausbeute betrug in Pentan 87 % und in Äther 50-60 %

5.2.15. n-Amylnatrium (XVI) 52,81,82)

5,7 g (0,25 mol) Natrium in 200 ml Dekalin wurden unter N_2 -Atmosphäre in der Hitze mit einem Ultraturrax fein dispergiert. Der Ultraturrax wurde gegen einen Rührer ausgetauscht und die Natriumsuspension unter Rühren langsam erkalten lassen. Von der gut gerührten Dispersion wurden durch ein U-Rohr 20 ml (ca. 0,57 g Na,

25 mMol) mit Stickstoff in einen trocknen 250 ml Dreihalskolben gedrückt. Das Reaktionsgefäß war mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Trockenrohr versehen. Bei $20-30^\circ$ wurden langsam 1,9 g (18 mMol) n-Amylchlorid zugetropft. Die Reaktion sprang sofort an. Die Lösung wurde zunächst grünlich und dann stahlblau. Es wurde noch 1 Stunde gerührt und zuletzt kurz auf 35° erwärmt.

5.3. Cis-trans-isomere Vergleichssubstanzen

5.3.1. Cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäureamid (XI a) über das gemischte Säureanhydrid ^{83,84}).

5 g (40 mMol) cis-Säure (V a) in 7 ml Wasser wurden mit einer zum Lösen ausreichenden Menge Aceton vermischt (ca. 30 g). Die Lösung wurde auf 0° gekühlt und mit 4,7 g (47 mMol) Triäthylamin in 50 ml Aceton versetzt.

Unter Rühren wurde langsam bei 0° eine Lösung von 5,4 g (51 mMol) Chlorameisensäureäthylester in 20 ml Aceton zugetropft. Bei 0° wurde 1 Stunde weitergerührt.

Die Reaktionslösung wurde ohne Isolierung in eine gekühlte, überschüssige, konzentrierte wässrige NH_3 -Lösung eingetropft ⁸³). Anschließend wurden 150 ml Eiswasser zugegeben, das Aceton im Vakuum abgezogen, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt schmolz bei $157-159^\circ$. Eine Probe wurde aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 2,6 g (53 % d.Th.)
Schmp. $158-159^\circ$ (H_2O)

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ (125,17)	Ber.	C	67,17	H	8,86	N	11,19
	Gef.	C	66,90	H	8,47	N	11,17

IR-Spektrum:	3350, 3150 cm^{-1}	NH_2 stretch
	1650, 1620 cm^{-1}	C=O stretch, NH_2 deformation
	1275 cm^{-1}	C-N stretch
	1120, 730 cm^{-1}	NH_2 rock
	1030, 1015 cm^{-1}	Cyclopropan
	815, 745 cm^{-1}	CH_2 rock

5.3.2. cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-carbonsäureamid (XI a)

über den cis-Methylester (VI a)

2 g (14,3 mmol) des cis-Methylesters (VI a) wurden mit einem Überschuß einer konzentrierten wässrigen NH_3 -Lösung 10 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Während dieser Zeit bildeten sich einige Kristalle. Die Reaktionslösung wurde am Rotavapor eingeeengt und mehrmals mit wenig heißem Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen wurden eingeeengt und abgekühlt. Die ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt und aus Äthanol/Petroläther (40-60°) umkristallisiert.

Ausbeute: 0,7 g (39 % d.Th.)
Fp. 149-152°

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des cis-Amids (5.3.1.)

5.3.3. cis- und trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-carbonsäureamid (XI a,b)

Die unter 5.2.10.2. beschriebene Spaltung von Nortricyclanon mit NaNH_2 wurde in der Kälte (10-20°) durchgeführt. Besonders bei der Ketonzugabe zur NaNH_2 -Suspension mußte intensiv gekühlt werden. Nach der Ketonzugabe wurde die Suspension noch 5 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Die Ketonspaltung erfolgt relativ schnell. Die wesentlich längere Reaktionsdauer in der Hitze (5.2.10.2) sollte nur eine möglichst vollständige Umwandlung in das trans-Amid gewährleisten. Das Amidgemisch wurde nach 5.2.11.2. zum Amin reduziert, das ca. 70 % des cis- und 30 % des trans-Isomeren enthielt. Durch stärkeres Kühlen läßt sich der Anteil des cis-Produktes wahrscheinlich noch steigern.

5.3.4. trans-Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-carbonsäureamid (XI b)

über das Säurechlorid.

2,1 g (16,5 mmol) der cis-Säure (V a) wurden mit 3 g (25 mmol) Thionylchlorid unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß solange gekocht, bis die Gasentwicklung beendet war (2-3 Stunden). Überschüssiges Thionylchlorid wurde auf dem Wasserbad unter verminderten Druck abgezogen.

Das rohe Säurechlorid wurde mit einem Überschuß einer konzentrierten wässrigen NH_3 -Lösung versetzt. Nach 15 Minuten wurden 20 ml Eiswasser zugegeben, mit verdünnter HCl schwach angesäuert, abgesaugt und neutral gewaschen. Das Amid wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,8 g (38 % d.Th., bez. auf Säure)
Fp. 184-186° (Lit.: 200-201°)

Das IR -Spektrum ist identisch mit dem des Amids aus der Keton-spaltung mit NaNH_2 in der Hitze (5.2.10.2.).

Die Amidverseifung nach Bouveault⁸⁵⁾ in 75 %iger H_2SO_4 und in Eisessig mit NaNO_2 verlief erfolglos. Das Amid wurde unverändert zurückerhalten.

5.3.5. cis-3-Aminomethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XII a) über Phthalimidverbindung⁸⁶⁾

8,75 g (50 mMol) des cis-Bromids (IX a) in 30 ml DMF wurden mit 9,4 g (53 mMol) Phthalimidkalium 24 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 40 ml CHCl_3 zugefügt und die Mischung in 150 ml H_2O geschüttet, die wässrige Phase abgetrennt und zweimal mit je 10 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten CHCl_3 -Extrakte wurden mit 40 ml 0,2 n NaOH (überschüssiges Phthalimid wird entfernt) und 30 ml H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt. Der kristalline Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,2 g (10 % d.Th.)
Schmp. 81-83°

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (241,29)	Ber.	C	74,75	H	6,27	N	5,80
	Gef.	C	74,56	H	6,14	N	5,82

1,0 g (4,1 mMol) des Phthalimidadduktes wurde in alkoholischer Suspension mit 0,3 g (5 mMol) 85 %igem Hydrazinhydrat erwärmt⁸⁷⁾. Es bildete sich ein weißer gelartiger Niederschlag, der durch Erwärmen mit überschüssiger konzentrierter HCl zerstört wurde. Der Alkohol wurde durch Einengen der Lösung entfernt. Unlösliches Phthalhydrazid wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, mit Pentan extrahiert und der Extrakt über KOH getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Das IR-Spektrum des Amins ist mit dem des cis-Amins, das über das Azid gewonnen wurde (5.2.11.1.), identisch.

Die Retentionszeiten beider Amine stimmten überein.

5.3.6. cis-3-Aminomethyl-bicyclo-hexan (XII a)

Die nach 5.3.1. und 5.3.2. dargestellten cis-Amide wurden mit LiAlH_4 nach der Vorschrift 5.2.11.2. reduziert. Die physikalischen Daten stimmen mit denen der cis-Amine 5.2.11.1. und 5.3.5. überein.

5.3.7. cis-3-Acetoxyethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XVII a) aus dem Alkohol (VII a).

6,5 g (58 mMol) des cis-Alkohols VII a wurden mit 6,12 g (60 mMol) frisch destilliertem Acetanhydrid und 6,2 g (80 mMol) trockenem Pyridin 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und dreimal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 %iger HCl gewaschen, bis alles Pyridin entfernt war.

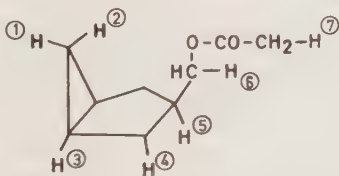
Anschließend wurde mit Sodalösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Pentans wurde der Ester im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 7,9 g (89 % d.Th.)
 Sdp. $83-85^\circ/14 \text{ mm}$ n_D^{25} 1.4570
 Mikrosiedepunkt $192^\circ/760 \text{ mm}$

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	Ber.	C	70,10	H	9,15
(154,2)	Gef.	C	70,03	H	9,04

IR-Spektrum: 1735 cm^{-1} C=O stretch
 1235 cm^{-1} C-O stretch
 1030 cm^{-1} Cyclopropan oder O-CH₂
 $810, 745 \text{ cm}^{-1}$ CH₂ rock

NMR-Spektrum: s.Abb. im Anhang



H_1 bei 9,35 τ und H_2 bei 9,95 τ als Multipletts
 H_6 als Dublett bei 6,2 τ und H_7 bei 7,9 τ als Singulett.

Die Retentionszeit beträgt 10,9 min (Fid, 1G3, 120°, 189 ml/min).

5.3.8. cis-3-Acetoxymethyl-bicyclo-hexan (XVII a) aus der Diazoverbindung (XV a).

2,4 g (13,1 mmol) Nitrosoharnstoff (XIV a) wurden in 50 ml Pentan mit 40 %iger KOH zur Diazoverbindung umgesetzt. Die Lösung der Diazoverbindung wurde abdekantiert und über KOH getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wurde Eisessig unter kräftigem Schütteln des Reaktionsgefäßes zugetropft, bis die gelbe Farbe der Diazoverbindung verschwand (6 Tropfen). Das Pentan wurde abgedampft und der Ester im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 1,6 g (79 % d.Th. bez. auf Nitrosoharnstoff)

Physikalische Daten stimmten mit dem cis-Ester nach 5.3.7. überein.

5.3.9. trans-Acetoxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XVII b) aus dem Alkohol (VII b).

6,5 g des Alkohols VII b wurden analog 5.3.7. mit Essigsäure verestert.

Ausbeute: 7,7 g (86 % d.Th.)
Sdp. 79-80°/13 mm n_D^{25} 1,4550
Mikrosiedepunkt 201°/760 mm

IR-Spektrum: 1740 cm^{-1} C=O stretch
1235 cm^{-1} C-O stretch
1036 cm^{-1} Cyclopropan oder O-CH₂
815, 760 cm^{-1} CH₂ rock

NMR-Spektrum: s.Abb. im Anhang

Die Signale für die Protonen H₁ und H₂ bilden ein Multiplett und sind nicht mehr zu unterscheiden (9,8 τ). Das Dublett für H₆ liegt bei 6,05 τ und das Singulett für die Methylprotonen H₇ bei 8,05 τ (Bezifferung der H-Atome bei 5.3.7.).

Die Retentionszeit beträgt 10,1 min (Fid, 1G3, 120°/189 ml/min).

5.3.10. trans-Acetoxymethyl-bicyclo-hexan (XVII b) aus der Diazo-verbindung (XV b).

2,4 g des trans-Nitrosoharnstoffs XIV b wurden analog zu 5.3.8. zur Diazoverbindung umgesetzt. Durch Zugabe von Eisessig entstand daraus der Ester.

Ausbeute: 1,5 g (75 % d.Th. bez. auf Nitrosoharnstoff)

Die physikalischen Daten stimmten mit denen des trans-Esters nach 5.3.9. überein.

$C_9H_{14}O_2$	Ber.	C	70,10	H	9,15
(152,2)	Gef.	C	70,01	H	8,87

5.3.11. 4-Hydroxymethylcyclopenten (XVIII)

9,5 g (85 mMol) 3-Cyclopenten-1-carbonsäure⁸⁸⁾ wurden analog 5.2.6.1. mit $LiAlH_4$ reduziert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 7,1 g (85 % d.Th.; Lit. 83 % d.Th. aus Äthylester)
 Sdp. 66-68°/12-13 mm (Lit. 98-99°/57 mm)
 n_D^{22} 1,4692 (Lit. n_D^{22} 1,4670, n_D^{24} 1,4697⁸⁸⁾)

5.3.12. Aktives Zink-Kupfer-Paar für Simmons-Smith-Reaktionen wurde nach einer Methode von Eugene Le Goff⁸⁹⁾ dargestellt.

5.3.13. 3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VII a,b) durch Simmons-Smith-Reaktion^{5,6,90)} aus 4-Hydroxymethylcyclopenten (XVIII). In einen Rundkolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehen war, wurden ca. 0,125 Mol (aus 8,5 g Zink) des feuchten Zink-Kupfer-Paares (5.3.12.) und 50 ml Äther gegeben. Durch Zugabe einiger Tropfen Methylenjodid wurde die Reaktion gestartet (erkennbar durch Blasen, die vom Zn/Cu-Paar aufsteigen). Während die gerührte Suspension durch die Reaktionswärme schwach siedete, wurde eine Mischung von 6,0 g (61 mMol) 4-Hydroxymethylcyclopenten und das restliche Methylenjodid (insgesamt 24 g, 85 mMol) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde

20 Stunden am Rückfluß gehalten. Die rosa gefärbte ätherische Lösung wurde vom überschüssigen Zn/Cu-Paar vorsichtig abdekantiert. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter mit Eis und 1 n HCl zersetzt und anschließend dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über K_2CO_3 und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde destilliert.

Ausbeute: 3,9 g Gemisch, bestehend aus dem cis- und trans-Produkt und der Ausgangsverbindung.
Sdp. $82-83^\circ/12$ mm

Das Gaschromatogramm zeigt folgendes Flächenverhältnis:
cis- : trans-3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan : 4-Hydroxymethylcyclopenten wie 3,2 : 1,0 : 2,3. Die Retentionszeiten betrugen 22,8, 20,1 und 10,1 min (2 m K, $160^\circ/57$ ml/min).

Untersuchungen der Simmons-Smith-Reaktion an Cyclopenten und -hexenen mit einer Hydroxylgruppe direkt am Ring zeigen eine stereospezifische cis-Addition ^{6,90,91}). Auch die in diesem Fall vorliegende $-CH_2OH$ -Gruppe dirigiert noch vorwiegend in cis-Stellung, wie es das cis-trans-Verhältnis der Reaktionsprodukte zeigt.

5.3.14. 3-Acetoxy-methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XVII a,b)

1,5 g (13 mmol) 3-Hydroxymethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (aus 4-Hydroxymethylcyclopenten durch Simmons-Smith-Reaktion) wurden mit 1,4 g (14 mmol) frisch destilliertem Acetanhydrid und 1,5 g (19 mmol) trockenem Pyridin nach Vorschrift 5.3.7. umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,7 g Estergemisch (83 % d.Th.)

Aus dem Gaschromatogramm ergibt sich folgendes Produktverhältnis:
cis- : trans-3-Acetoxy-methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan : 4-Acetoxy-methylcyclopenten wie 3,3 : 1,0 : 2,3. Die Retentionszeiten waren 10,9, 10,1 und 5,9 min (Fid. 1G3, 120° , 198 ml/min).

5.4. Vergleichssubstanzen zur Identifizierung der Reaktionsprodukte.

5.4.1. Cyclopentadien (XIX) wurde nach einer Vorschrift aus den Org. Synth. ⁹²) durch thermische Spaltung von Dicyclopentadien erhalten.

5.4.2. Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan durch Simmons-Smith-Reaktion aus Cyclopentadien und Methylenjodid ^{3,5}).

In einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer versehen war, wurden ca. 0,25 Mol des feuchten Zn/Cu-Paares (aus 17 g Zinkpulver, s.5.3.12.) und 50 ml Äther gegeben. Nach Zugabe von 0,5 ml CH₂J₂ setzte sofort am Zn/Cu-Paar eine Gasentwicklung ein, die zeigte, daß die Reaktion angesprungen war. In die Suspension wurden unter Rühren 6,6 g (0,1 Mol) Cyclopentadien und das restliche CH₂J₂ (insgesamt 67 g, 0,25 Mol) so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch am Sieden blieb. Anschließend wurde 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Die gelblich braun gefärbte ätherische Lösung wurde abdekantiert und im Scheidetrichter mit Eis und 1 n HCl zersetzt. Die ätherische Phase wurde noch einmal mit eiskalter 1 n HCl und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über K₂CO₃ wurde das Lösungsmittel entfernt und fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 2.Fraktion mit Siedebereich 85-101°.

3,9 g (41 % d.Th.)

Aus den Flächenverhältnissen des Gaschromatogrammes ergibt sich, daß die Fraktion ca. 92 % trans-, 1 % cis-Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan (XXII a,b) und 1,5 % Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 enthält. G.WITTIG und F.WINGLER erhielten aus einer modifizierten Simmons-Smith-Reaktion mit Bis-jodomethyl-zink ^{3,93}) und Cyclopentadien im Verhältnis 1 : 4 48 % Bicyclo-(3.1.0.)-hexen-2 (Sdp. 74°) und 45 % Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan (Sdp. 103°, n_D²⁵ 1,4581). Es wurden keine Angaben über das Auftreten von cis- und trans-Isomeren gemacht. Siedepunkt und Brechungsindex zeigen jedoch, daß fast ausschließlich das trans-Isomere entstand. Auch die Angaben über das NMR-Spektrum (8,05τ Methylenprotonen und bei 8,4 bis 10,1τ Cyclopropanprotonen) stimmen mit dem NMR-Spektrum des trans-Tricycloheptans (XXII b, s. 5.4.3. und Abb. im Anhang) überein.

5.4.3. Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan durch CuCl-katalysierte ^{94,95})

Umsetzung von Cyclopentadien mit Diazomethan ^{96,97}). Bei Verwendung eines Palladium-Allylchlorid-Komplexes als Katalysator ⁹⁸) wurde nur das trans-Tricycloheptan (XXII a) gebildet.

In einem reagenzglasähnlichen Reaktionsgefäß, das mit einem zwei-

fach tubulierten Gummistopfen versehen war, wurden 10 g (0,15 mmol) Cyclopentadien und 30 mg CuCl mit einem Magnetührer bei 0° und unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gerührt. Durch den Gummistopfen führte das Einleitungsrohr für Diazomethan bis fast auf den Boden des Reaktionsgefäßes. Das Ende des Einleitungsrohres war erweitert, um ein Verstopfen durch den Katalysator zu vermeiden. Die zweite Öffnung des Gummistopfens wurde mit einem durch Methanol/Trockeneis gekühlten Rückflußkühler mit Silicagel-Trockenrohr verschlossen. Das Diazomethan wurde in einem Weithals-Erlenmeyer-Kolben mit dreifach tubulierten Gummistopfen entwickelt.

60 g (0,6 Mol) N-Nitroso-N-methyl-harnstoff wurden in kleinen Portionen (ca. 2 g) zu 100 ml einer 40 %igen KOH-Lösung gegeben, die mit 40 ml Dekalin überschichtet war. Ein Stickstoffstrom (40 ml/min.) trug das Diazomethan durch ein 30 cm langes, mit KOH gefülltes Trockenrohr in das Reaktionsgemisch.

Nach Beendigung der Cyclopropanaddition wurde der Katalysator durch Filtrieren über Glaswolle entfernt. Das Filtrat wurde destilliert.

Ausbeute: 3,2 g

Das Verhältnis der Reaktionsprodukte wurde durch Flächenvergleich aus dem Gaschromatogramm ermittelt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit Literaturangaben ⁹⁷⁾.

Substanz	Produkt-verhältnis	Lit.Prod-verhältnis	Retentions-zeit (IA)	Effektive Ret.-zeit(OA)	Lit.Ret.-zeit
	0,2		1,3	0,7	0,5
	3,9	3	4,9	4,3	4,0
	1,0	1	7,4	6,8	6,5
	3,4	6	2,5	1,9	1,8

IA Retentionszeit in min. vom Einspritzpunkt bis Peakanfang.

OA Retentionszeit vom Luftpeak bis Peakanfang.

(2m 0; 80°, 58 ml/min; Lit: 0; 107°, 5 lbs.p.s.i.)

Die Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt. Cis-Tricycloheptan (XXII a) ist identisch mit dem β -Einschiebungsprodukt aus der photolytischen Zersetzung von cis-Bicyclo-(3.1.0.)-hexyl-3-diazomethan.

Trans-Tricyclo-heptan (XXII b) ist identisch mit dem β -Einschiebungsprodukt aus der trans-Diazoverbindung (XV b).

Cis-Tricycloheptan (XXII a): Sdp. 116-117°/760 mm (Mikrosiedepunkt)

n_D^{25} 1,4632

IR- und NMR-Spektrum: s.Abb. im Anhang

IR (cm⁻¹): 3000, 1465 (CH₂ deform.), 1030 (Cyclopropan), 805 und 700 (CH₂ rock)

NMR: Zwei Multipletts bei 8,4 τ (CH und CH₂ im Cyclopentanring) und 9,65 τ (Methylengruppe vom Cyclopropan) im Verhältnis 6 : 4.

Trans-Tricycloheptan (XXII b): Sdp. 103-104°/760 mm (Mikrosiedepunkt)

n_D^{25} 1,4578

IR- und NMR-Spektrum: s.Abb. im Anhang

IR (cm⁻¹): 3000; 1445 (CH₂ deform.), 1020 (Cyclopropan); 810, 790 und 735 (CH₂ rock)

NMR: Fünf Multipletts für jeweils zwei Protonen bei 8,1 τ (Methylengruppe im Cyclopentan), 8,65 τ und 9,2 τ (4 Protonen, die gemeinsam zum Cyclopropan- und Cyclopentanring gehören) und bei 9,5 τ und 10,0 τ (für H₁ und H₂ s.5.3.7.).

5.4.4. Tricyclo-(2.2.1.0.^{2,6})-heptan XXI (Nortricyclen)

2,75 g (10 mmol) Norcamphertosylhydrazon wurden in 15 ml trockenem Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) gelöst und unter gutem Rühren in eine Suspension von 5,4 g (100 mmol) Natriummethylat in 50 ml siedendem Diglyme eingetropft. Die Reaktionsprodukte, einschließlich Methanol, destillierten unter diesen Reaktionsbedingungen rasch über eine kurze Kolonne mit anschließender Ätherbrücke und Schlangenkühler ab. Anschließend

wurde die Temperatur erhöht, bis Diglyme selbst überzugehen begann. Durch Zutropfen von Pentan in die heiße Lösung wurden alle Zersetzungsprodukte in die Vorlage gespült. Das Destillat wurde mit Pentan noch etwas verdünnt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend gaschromatographisch untersucht.

Als einziges Zersetzungsprodukt wurde Nortricyclen (XXI) gefunden.

5.4.5. Cis-3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XX a)

1,8 g (14 mmol) cis-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan wurden in 20 ml Äther mit 0,4 g Magnesium (16 mmol) zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Durch vorsichtige Zugabe von Wasser wurde die Verbindung hydrolysiert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Die gaschromatographische Untersuchung zeigt, daß nur die cis-Methylverbindung entstanden ist, neben einer nicht identifizierten Verbindung, die jedoch kein trans-Methyl-bicyclo-heptan ist.

5.4.6. trans-3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XX b) wurde analog

zu 5.4.5. aus dem trans-3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan über die Grignard-Verbindung erhalten. Die Gaschromatographische Analyse ergab neben der trans-Verbindung 10 % des cis-Isomeren.

5.4.7. 3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan durch katalyt. Hydrierung des Olefins XXIII mit PtO_2 ergab 80 % des cis- und 20 % des trans-Produktes (XX a, b).

5.4.8. Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon aus 3-Methylen-bicyclo-(3.1.0.)-heptan (XXIII)

4,6 g (23 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 180 ml absoluten Äthanol und 10 ml konz. H_2SO_4 in einem länglichen Schliffkolben gelöst. 1,8 g (19 mmol) 3-Methylen-bicyclo-heptan wurden zugefügt. Über einen Vorstoß, dessen Rohr in die Reaktionslösung taucht, wurde Ozon eingeleitet. Nach 10 min. trübte sich die Lösung und das orangefarbige Hydrazon begann auszufallen. Nach 3 Stunden war die Ozonisierung beendet. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit wenig Alkohol gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

Fp. 147-148° (Lit. 149,2-149,8° 99)

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1615, 1525, 1325, 1135, 1060, 915, 845, 740

5.4.9. Bicyclo-(4.1.0.)-heptan-3 (XXIV)

Durch Simmons-Smith-Reaktion aus 1,4 Cyclohexadien und CH_2J_2 mit Zn/Cu -Paar 100).

5.4.10. Bicyclo-(4.1.0.)-heptan-2 (XXV)

Durch CuCl katalysierte Umsetzung von 1,3 Cyclohexadien mit CH_2N_2 101).

5.5. Durchführung der Umsetzungen

5.5.1. Umsetzung von 3-Chlormethyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (VIII)

5.5.1.1. mit Natrium in Dekalin

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 0,5 g (22 mmol) Natrium in 50 ml trocknes Dekalin eingetragen. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gut gespült und das Dekalin auf 160-180° aufgeheizt. Unter starken Rühren wurden 2,6 g (20 mmol) des Alkylchlorides (VIII) in 10 ml Dekalin zugetropft. Die Reaktionsprodukte destillierten unter diesen Bedingungen rasch über eine kurze Kolonne (18 cm langes, einfaches Rohr) mit anschließender Ätherbrücke und Schlangenkühler in die mit Eis gekühlte Vorlage ab. Es wurde so lange weiter destilliert, bis das Dekalin anfang abzudestillieren. In das heiße Dekalin wurde Pentan eingetropft. Dieses spült beim Destillieren die letzten Reste der Reaktionsprodukte aus Ätherbrücke und Schlangenkühler. Das Destillat wurde gaschromatographisch untersucht.

5.5.1.2. mit Amylnatrium

Zu einer Lösung von Amylnatrium (aus 35 mmol Amylchlorid: Vorschrift 5.2.15.) in Dekalin wurden bei Zimmertemperatur und unter Stickstoffatmosphäre 2,6 g (20 mmol) des Alkylchlorides (VIII) zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch 20 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wurde 1 Stunde auf 60° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zersetzt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase und Trocknen mit MgSO_4 wurden die Reaktionsprodukte bis zum Siedepunkt des Dekalins abdestilliert und mit Pentan wie unter 5.5.1.1. ausgespült.

5.5.2. Zersetzung von Bicyclo-(3.1.0.)-hexan-3-diazomethan

5.5.2.1. durch Photolyse

Die photolytische Zersetzung der nach 5.2.14. hergestellten Diazolösung in Pentan erfolgte in einem 10 ml fassenden Mantelgefäß aus Quarz, das den Kühlmantel der Quarzlampe (Q 81, 350 W, Quarzlampengesellschaft Hanau) umgibt. Lampe und Belichtungsgefäß tauchten in ein Wasserbad von 18-20°C. Nach 2-3 Stunden war die Stickstoffentwicklung beendet. Die Reaktionslösung wurde gaschromatographisch untersucht.

Größere Ansätze für die präparative Trennung wurden in einem 70 ml fassenden Mantelgefäß ausgeführt. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer umgewälzt. Mantelgefäß und Lampe wurden mit Eiswasser gekühlt. Die Belichtungsdauer betrug 4-5 Stunden. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abdestilliert.

5.5.2.2. durch Katalyse

Die katalytische Zersetzung der Diazoverbindungen erfolgte in kleinen Präparategläschen. Zur Diazoalkanlösung in den Gläschen wurde der Katalysator (Säure, Metallsalz) gegeben. Die mehr oder weniger stürmische Umsetzung war nach einigen Minuten beendet. Die Reaktionstemperatur betrug ca. 10°. Die Gläschen wurden, mit einem Kunststoffhütchen verschlossen und bis zur Analyse im Eisschrank aufbewahrt.

5.6. Analyse und Identifizierung der Reaktionsprodukte

5.6.1. Arbeitsbedingungen und Retentionszeiten:

Eine ausreichende Trennung der isomeren Kohlenwasserstoffe dieses Systems wurde nur mit der Golaysäule 1G3 bei niedrigen Temperaturen erreicht. Für die Analyse der Reaktionsprodukte gelten bei allen Umsetzungen die gleichen Arbeitsbedingungen:

Säule: 1G3
 Säulentemperatur: 30°
 Eingangsdruck: 1,5 atü
 Durchfluß: 148 ml/min
 Strömungsteilung: 1 : 100

Substanz	Retentionszeit (min)	relative Retentionszeit
	7,30	1,00
 XX b	8,77	1,20
 XX a	9,80	1,34
 XXI	10,05	1,44
 XXIII	10,70	1,47
 XXII b	11,35	1,56
 XXIV	16,70	2,29
 XXV	17,80	2,44
 XXII a	20,90	2,86

5.6.2. Auswertung:

Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch untersucht. Für die quantitative Bestimmung der Produktverhältnisse wurde eine Proportionalität der Peakflächen zu den Gewichtsprozenten der isomeren Kohlenwasserstoffe vorausgesetzt.

Die Peakflächen wurden aus Peakhöhe (h) und Halbwertsbreite

(b $_{1/2}$) errechnet. Die Summe aller Peakflächen von Substanzen, die als Reaktionsprodukte bei den Zersetzungsreaktionen entstehen, wurden gleich 100 % gesetzt. Es gilt somit:

$$\text{Stoff a \%} = \frac{h \cdot b_{1/2} \cdot 100}{\text{Summe aller (hb}_{1/2}\text{)}}$$

Für die Berechnung der absoluten Ausbeute wurden vor der Umsetzung zur eingewogenen Ausgangssubstanz eine genau bekannte Menge Methylcyclohexan als innerer Standard zugefügt. Die Methode erwies sich als vorteilhaft bei kleinen Ansätzen, und wenn die Lösung für verschiedene Umsetzungen geteilt wurde. Auch das Volumen des Lösungsmittel spielt keine Rolle und Substanzverluste bei der Aufarbeitung verfälschen nicht die absolute Ausbeute.

5.6.3. Ausbeuten:

Die relativen und absoluten Ausbeuten sind in den Tabellen I und X zusammengefaßt.

5.6.4. Identifizierung

5.6.4.1. 3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XX a, b): Vergleich der Retentionszeiten mit synthetisierten Proben aus cis- bzw. trans-3-Chlormethyl-bicyclo-hexan über die Grignardverbindung (5.4.5. und 5.4.6.) und mit hydrierten Produkten aus 3-Methylen-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (5.4.7.)

5.6.4.2. Tricyclo-(2.2.1.0.^{2,6})-heptan (XXI) Vergleich der Retentionszeiten mit authentischer Probe (5.4.4.).

5.6.4.3. 3-Methylen-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (XXIII): Das Olefin wurde gaschromatographisch von den photolytischen Zersetzungsprodukten des cis- bzw. des trans-Bicyclo-hexan-3-diazomethan abgetrennt. Bei der Abtrennung von den cis-Zersetzungsprodukten war die Trennung des Olefin vom Nortricyclen (XXI) schwierig. Bei den

trans-Zersetzungsprodukten wurde die Isolierung des Olefins durch das trans-Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan erschwert. In beiden Fällen wurde mit dem präparativen Gaschromatographen (PGC, 4 m O; 60°, 0,5 atü) vorgetrennt und anschließend mit dem Wilkens Aerograph (WA, 6 m Carbowax, 70°, 180 ml/min.) das Olefin rein isoliert. Relativ leicht konnte das Olefin bei der protolytischen Zersetzung der trans-Diazoverbindung präparativ abgetrennt werden.

Sdp.	99,8° C (Mikro)
n_D^{25}	1,4587

C ₇ H ₁₀ (94,16)	Ber.	C	89,29	H	10,71
	Gef.	C	89,30	H	10,58

IR (cm⁻¹): 3020, 2900; 1670 (C=C stretch); 880 (Olefin CH₂ wag); 812 und 766 (CH₂ wag).

NMR: Singulett für die olefinische, exocyclische CH₂-Gruppe bei 5,1 τ ; bei 7,1 - 8,0 τ Multiplett für CH₂-Gruppen im Cyclopentanring (4 Protonen); bei 8,6 - 9,1 τ Multiplett für drei Protonen (2 H₃ und 1 H₁, s.5.3.7.) und bei 9,3 - 9,8 τ Multiplett für H₂.

IR - und NMR-Spektrum: s. Abb. im Anhang

Das Olefin (XXIII) wurde mit PtO₂ hydriert. Die Retentionszeiten der Hydrierungsprodukte waren identisch mit cis- und trans-3-Methyl-bicyclo-(3.1.0.)-hexan (5.4.5. und 5.4.6.). Das Olefin wurde in das Bicyclo-(3.1.0.)-hexanon-3-(2,4-dinitrophenyl-hydrazon) umgewandelt (5.4.7.). Der Schmelzpunkt stimmt mit der Literaturangabe überein.

5.6.4.4. cis-Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan (XXII a) ließ sich leicht gaschromatographisch (PGC, 4 m O, 60°, 0,5 atü) von den Reaktionsprodukten der photolytischen cis-Diazozersetzung abtrennen. Die physikalischen Daten stimmen mit der Vergleichssubstanz XXII a (5.4.3.) vollkommen überein.

C ₇ H ₁₀	Ber.	C	89,29	H	10,71
(94,16)	Gef.	C	88,95	H	10,94

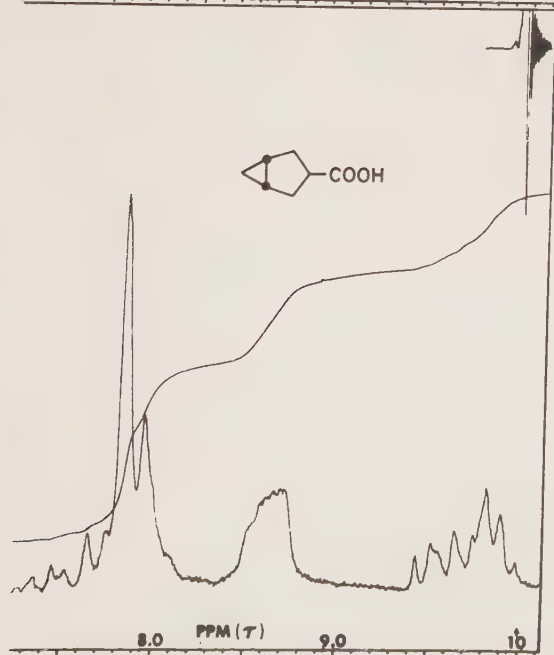
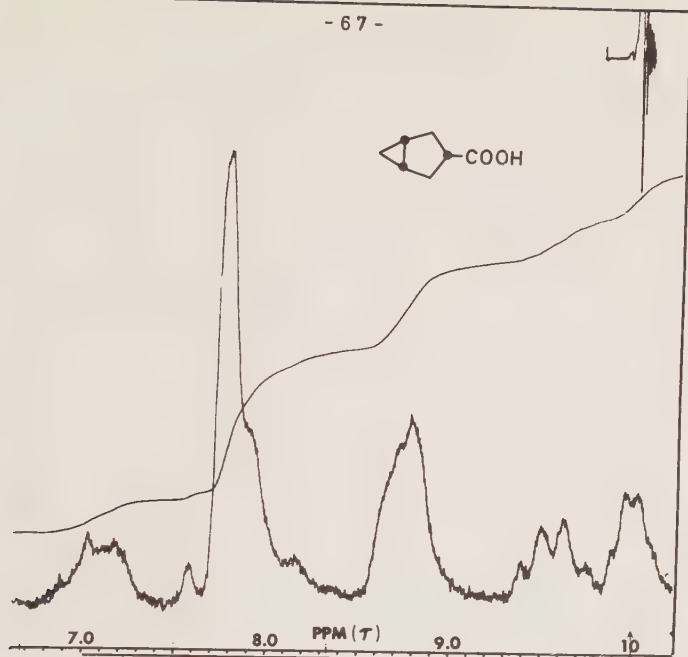
5.6.4.5. trans-Tricyclo-(4.1.0.0.^{2,4})-heptan (XX b) wurde gas-chromatographisch aus den Reaktionsprodukten der photolytischen trans-Diazoverbindung erhalten. Die Isolierung erfolgte bei der Abtrennung des Olefins (XXIII). Physikalische Daten stimmen mit Vergleichssubstanz XX b (5.4.3.) überein.

C ₇ H ₁₀	Ber.	C	89,29	H	10,71
(94,16)	Gef.	C	89,14	H	10,76

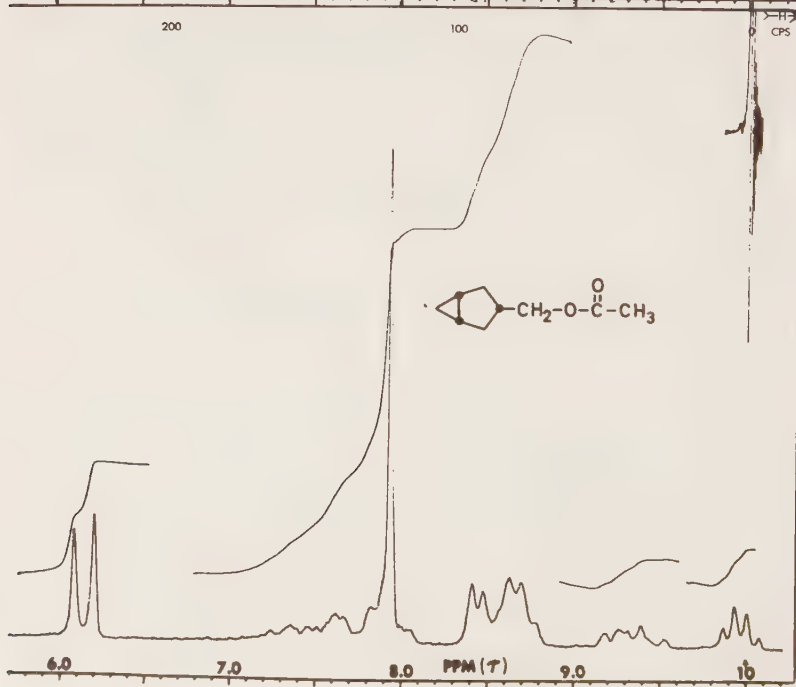
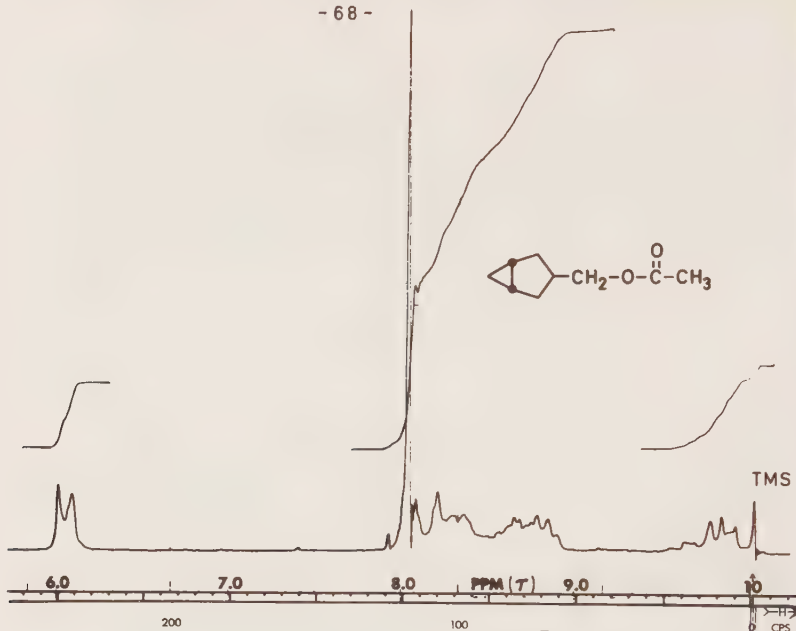
5.6.4.6. Bicyclo-(4.1.0.)-hepten-2 und -3 (XXV und XXIV) wurden aus der protolytischen Zersetzung der trans-Diazoverbindung XV b präparativ abgetrennt. Die Retentionszeiten und die IR-Spektren stimmen mit authentischen Proben (5.4.10. und 5.4.11.) überein.

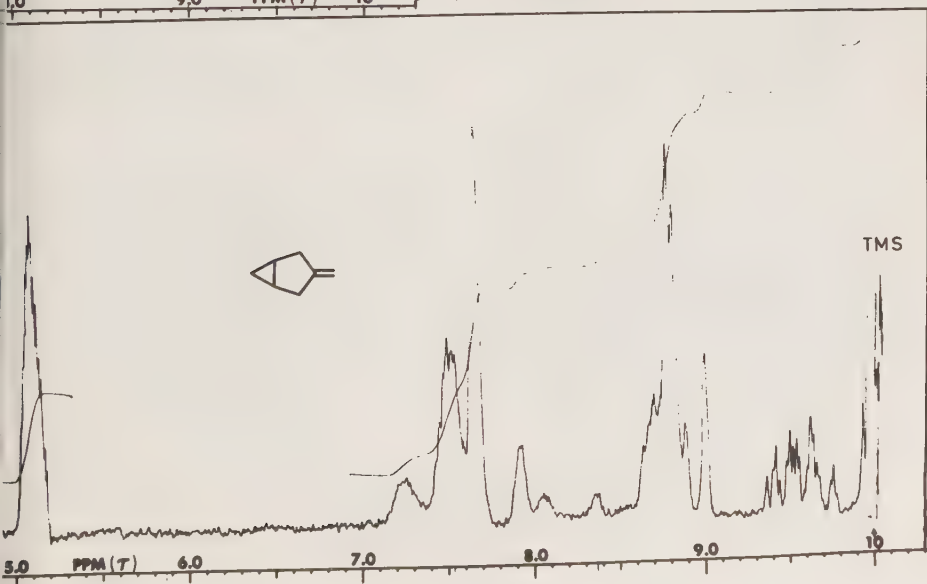
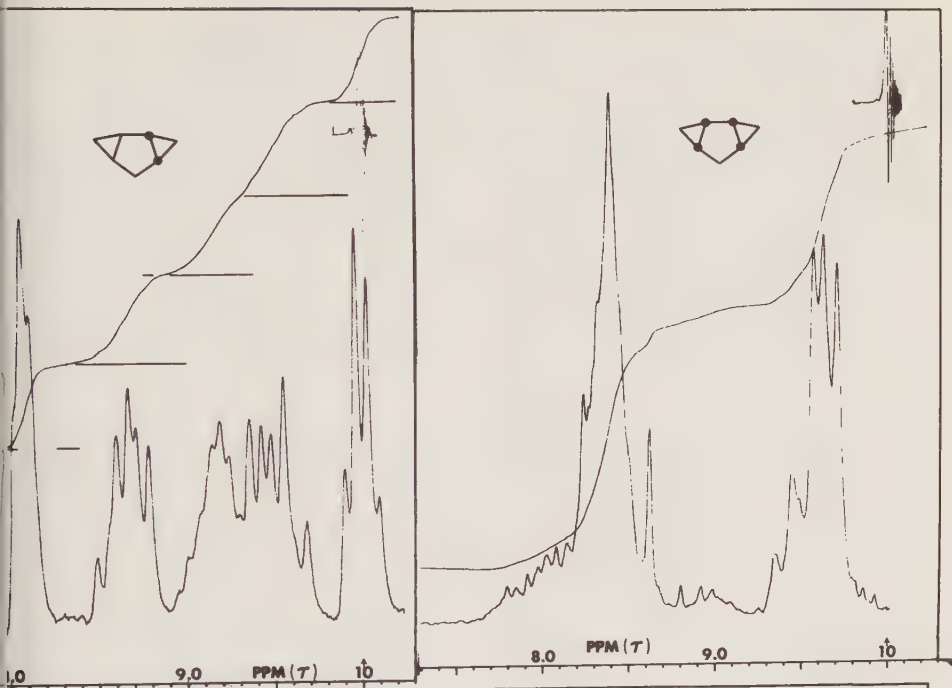
Die gaschromatographische Trennung der beiden isomeren Olefine ist schwierig, da sie bei Verwendung von präparativen Säulen nur einen symmetrischen Peak geben. Es wurde mit dem präparativen Gas-chromatographen (PGC, 2 m O; 80°, 0,4 atü) vorgetrennt und anschließend zweimal mit dem Wilkens Aerograph (WA, 6 m O; 90°, 190 ml/min) gereinigt. Der Reinheitsgrad wurde auf dem PE-Gerät (Fid, 1G3, 30°) kontrolliert.

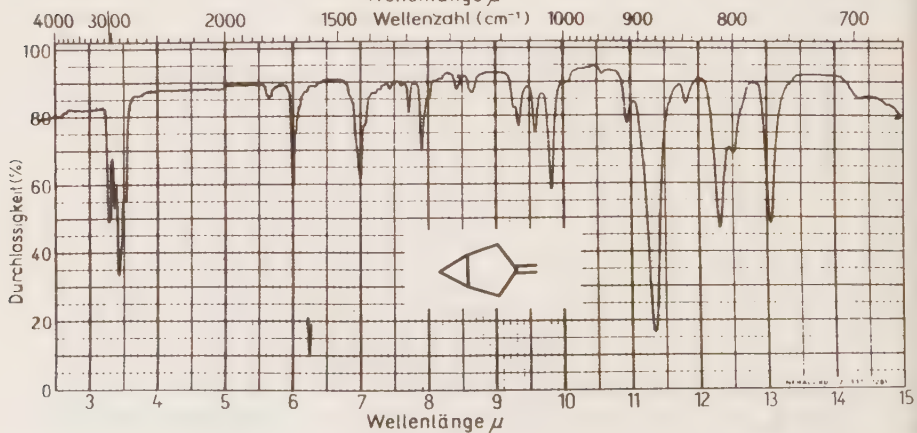
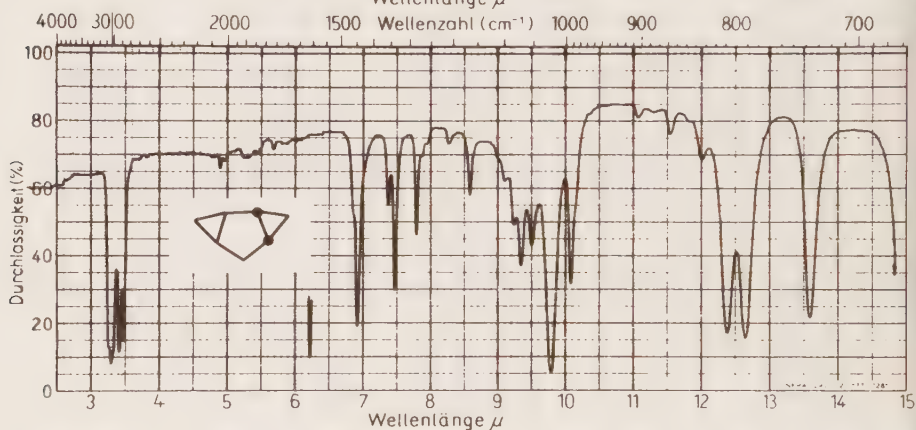
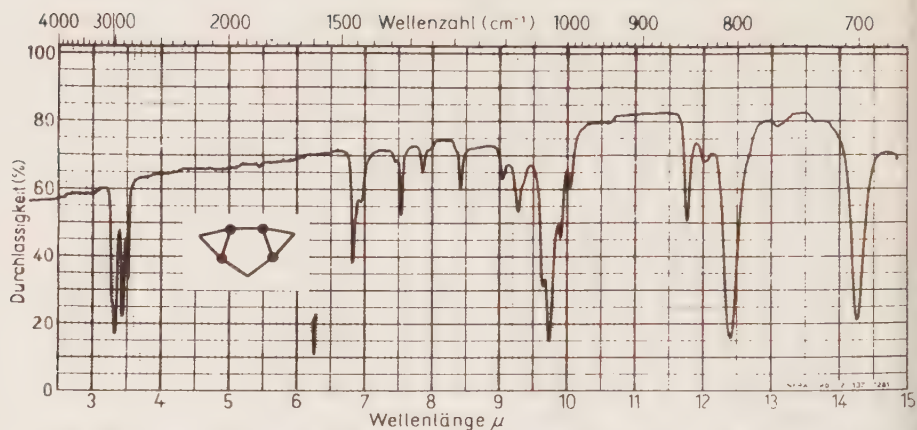
Die Endfraktionen enthielten 94 % XXV und 92 % XXIV.

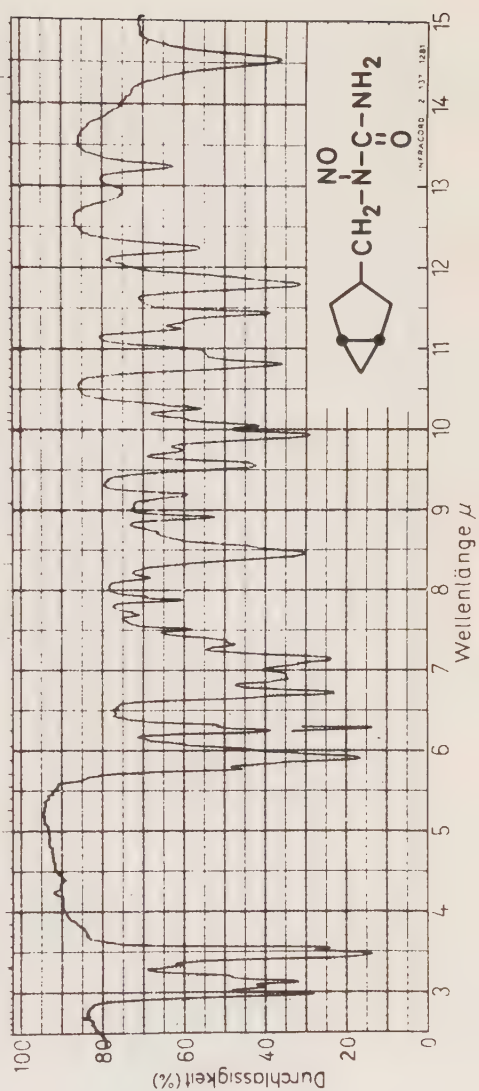
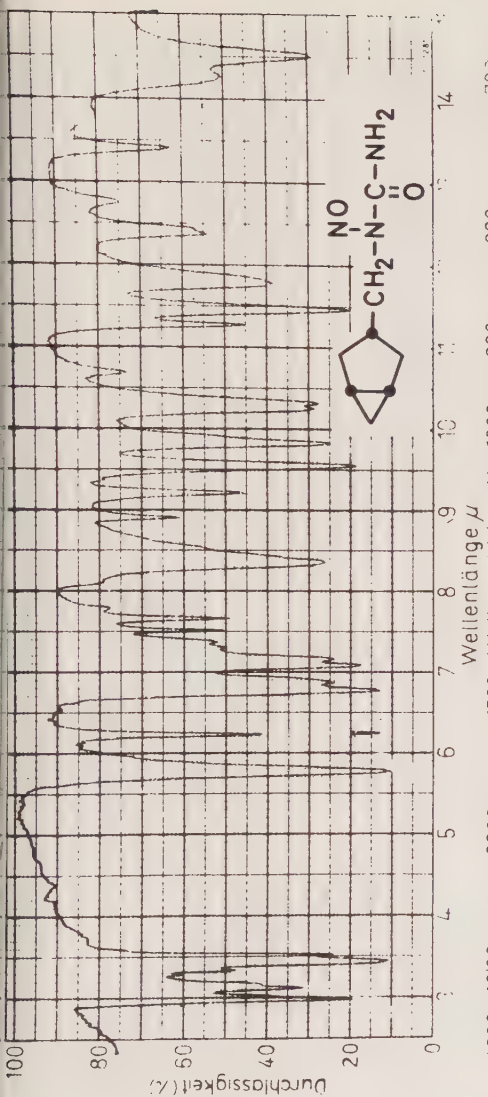


- 68 -









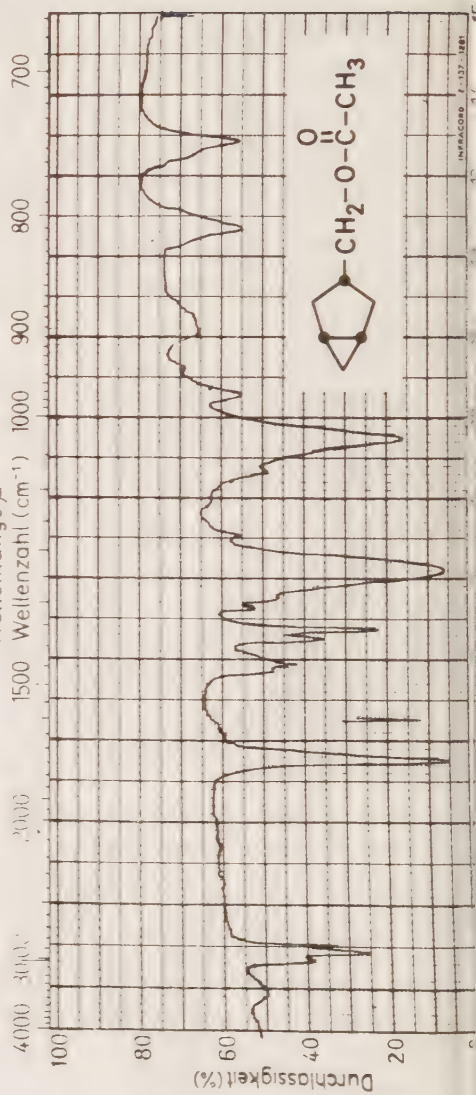
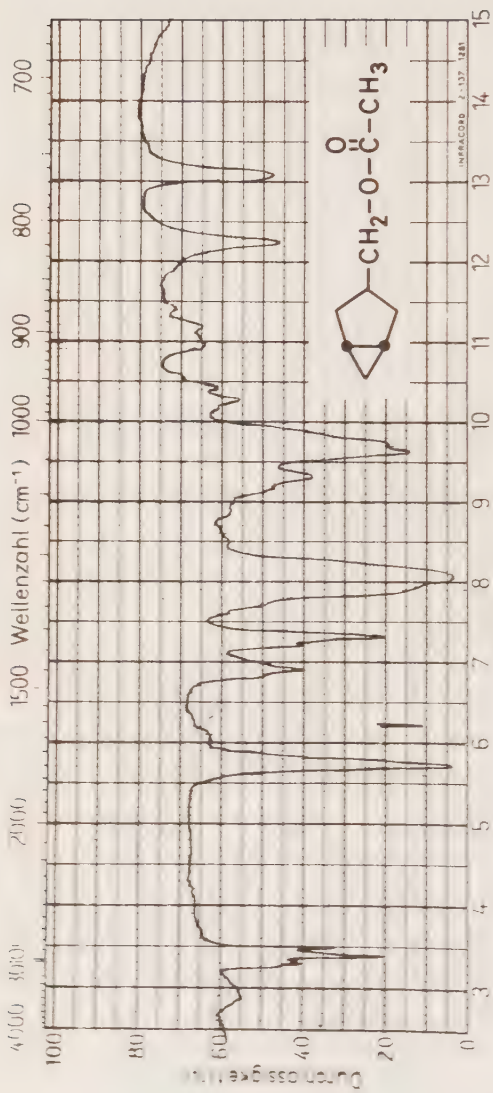


Tabelle X		relative Ausbeuten: $\sum C_{7KW} = 100$									
Bildungs- reaktion										$\sum C_{7KW}$	
		XXII a	XXV	XXIV	XXIII b	XXIII	XXI	XX a	XX b		
	$\xrightarrow{h\nu}$		0,7	3,3	44,0	52,0				70	
	$\xrightarrow{CuSCN}$		1,6	1,2	6,2	91,0				65	
	$\xrightarrow{Ag_2SO_4}$		1,7	1,6	32,6	64,1				75	
	$\xrightarrow{KHSO_4}$		15,4	10,3	6,3	68,0				45	
	$\xrightarrow{h\nu}$	38,0		8,5		47,0	6,5			60	
	$\xrightarrow{CuSCN}$	0,5	1,5	2,6		95,4				80	
	$\xrightarrow{Ag_2SO_4}$	16,2	1,7	3,4		78,7				80	
	$\xrightarrow{KHSO_4}$	6,0	26,0	23,0		45,0				50	
	$\xrightarrow{Na}$	1,3		0,6	22,3	14,1		6,3	55,4	65	
	$\xrightarrow{R-Na^c)}$	1,3		0,5	24,6	14,4		5,5	53,7	60	
	$\xrightarrow{Na}$	7,5	1,2	2,6		12,0	1,5 b)	75,2		60	
	$\xrightarrow{R-Na^c)}$	8,6	0,2	1,8		12,6	1,4 b)	70,2	5,2	60	

a) Bei der α -Eliminierung entstehen noch verschiedene andere Produkte in geringer Konzentration, die nicht identifiziert wurden. Sie wurden auch bei der Berechnung der Ausbeuten nicht berücksichtigt.
b) Nicht genau bestimmbar, da Peak teilweise überlagert wird von XXa.
c) R-Na = Amylnatrium

6. Literaturverzeichnis

- 1) H. Meerwein, H. Rathjen, H. Werner,
Ber. deut. chem. Ges. 75, 1610 (1942)
- 2) W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965)
- 3) G. Wittig, F. Wingler, Chem. Ber. 97, 2146 (1964)
- 4) J.M. Conia, J.C. Limasset,
Tetrahedron Letters 1965, 3151
- 5) H. E. Simmons, R.D. Smith,
J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 (1958)
- 6) E.P. Blanchard, H.E. Simmons,
J. Amer. chem. Soc. 86, 1337, 1347 (1964)
- 7) W. Kirmse,
"Carbene Chemistry", Academic Press, N.Y. (1964)
- 8) W. Kirmse, Angew. Chem. 73, 161 (1961)
- 9) W. Kirmse, Prog. Org. Chemistry 6, 164
- 10) Ph. Miginiac, Bull. Soc. chim. France 1962, 2000
- 11) E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963)
- 12) H.M. Frey, Chemistry and Industry 1962, 248
- 13) W. Kirmse, Angew. Chem. 74, 183 (1962)
- 14) L. Friedman, H. Shechter,
J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959)
- 15) W. Kirmse, W.v.E. Doering, Tetrahedron 11, 266 (1960)
- 16) P.S. Skell, J. Starrer,
J. Amer. chem. Soc. 82, 2971 (1960)
- 17) O.E. Edwards, M. Lesage
Chemistry and Industry 1960, 1107

- 18) L. Friedman, J.G. Berger,
J. Amer. chem. Soc. 83, 492, 500 (1961)
- 19) P.S. Skell, A.P. Krapcho, *ibid.* 83, 754 (1961)
- 20) W.R. Moore, H.R. Ward, R.F. Merrit
J. Amer. chem. Soc. 83, 2019 (1961)
- 21) L. Friedman, H. Shechter, *ibid.* 83, 3159 (1961)
- 22) D. Seebach, *Angew. Chem.* 77, 124 (1965)
- 23) G. Wächtershäuser, Doktorarbeit, Marburg 1966
- 24) P.B. Sargeant, H. Shechter,
Tetrahedron Letters 1964, 3956
- 25) R. Philip, J. Keating, *ibid.* 1961, 523
- 26) L. Hellermann, R.L. Garner,
J. Amer. chem. Soc. 57, 139 (1935)
- 27) L. Friedman, H. Shechter, *ibid.* 82, 1002 (1960)
- 28) W.v.E. Doering, R.G. Laughlin, N. Chaudhuri,
J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 (1956)
- 29) D.B. Richardson, M.C. Simmons, J. Dvoretzky,
J. Amer. chem. Soc. 83, 1934 (1961)
- 30) K.R. Kopecky, G.S. Hammond, P.A. Leermakers,
J. Amer. chem. Soc. 83, 2397 (1961); 84, 1015 (1962)
- 31) K. Horn, Diplomarbeit, Marburg 1966
- 32) H.M. Frey, J. Amer. chem. Soc. 80, 5005 (1958)
- 33) W.v.E. Doering, H. Prinzbach, *Tetrahedron* 6, 24 (1959)
- 34) H.M. Frey, J. Amer. chem. Soc. 82, 5947 (1960)
- 35) R.F.W. Bader, J.I. Generosa,
Can. J. Chem. 43, 1631 (1965)

- 36) P.S. Skell, R.C. Woodworth,
J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 (1956)
- 37) C.D. Gutsche, G.C. Bachmann, R.S. Coffey,
Tetrahedron 18, 617 (1962)
- 38) G.M. Kaufmann, J.A. Smith, G.G. van der Strouw, H. Shechter,
J. Amer. chem. Soc. 87, 935 (1965)
- 39) D.E. Applequist, D.E. McGreer,
J. Amer. chem. Soc. 82, 1965 (1960)
- 40) W.M. Jones, *ibid.* 82, 6200 (1960)
- 41) W.R. Bamford, T.S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4735
- 42) J.W. Powell, M.C. Whiting, Tetrahedron 7, 305 (1959)
- 43) W. Reusch, M.W. DiCarlo, L. Traynor,
J. Org. Chem. 26, 1711 (1961)
- 44) G.L. Closs, L.E. Closs,
J. Amer. chem. Soc. 81, 4996 (1959); 82, 5723 (1960)
- 45) H.G. Richey jr, E.A. Hill, J. Org. Chem. 29, 421 (1964)
- 46) G.L. Closs, J.J. Coyle,
J. Amer. chem. Soc. 84, 4985 (1962)
- 47) G. Köbrich, H. Merkle, Chem. Ber. 99, 1782 (1966)
- 48) G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967)
- 49) D.F. Hoeg, D.I. Lusk, A.L. Crumbliss,
J. Amer. chem. Soc. 87, 4147 (1965)
- 50) G. Wittig, K. Schwarzenbach,
Liebigs Ann. Chem. 550, 1 (1961)
- 51) G.L. Closs, L.E. Closs, Angew. Chem. 74, 431 (1962)
- 52) H.J. Schladetsch, Diplomarbeit, Mainz 1962

- 53) P.G. Gassman, F.V. Zalar,
Tetrahedron Letters 40, 3031 (1964)
- 54) a) E.L. Eliel, N.L. Allinger et al,
"Conformational Analysis", John Wiley and Sons, Inc 1965
b) E.L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds",
Mc Graw-Hill Book Company, Inc 1962
c) E.L. Eliel, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen",
Verlag Chemie, 1966
- 55) K.S. Pitzer, W.E. Donath,
J. Amer. chem. Soc. 81, 3213 (1959)
- 56) F.V. Brutcher jr, T. Roberts, S.J. Barr, N. Pearson,
J. Amer. chem. Soc. 81, 4915 (1959)
- 57) R.G.R. Bacon, H.A.O. Hill, Quart. Rev. 12, 265 (1958)
- 58) S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davis,
Quart. Rev. 12, 265 (1958)
- 59) L. Schmerling, J.P. Luvisi, R.W. Welch,
J. Amer. chem. Soc. 78, 2819 (1956)
- 60) H.K. Hall jr. ibid 82, 1209 (1960)
- 61) M. Hanack, W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 657, 12 (1962)
- 62) J.S. Cristol, J. Amer. chem. Soc. 84, 3924 (1962)
- 63) H.B. Knight, R.E. Koos, D. Swern, ibid 75, 6212 (1953)
- 64) Organic Syntheses 45, 75, 77,
John Wiley and Sons, Inc N.Y. 1965
- 65) K. Alder, F.H. Flock, H. Wirtz, Chem. Ber. 91, 618 (1958)
- 66) J.K. Crandall, J. Org. Chem. 29, 2830 (1964)
- 67) J.P. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. 82, 4091 (1960)

- 68) P.G. Gassman, F.V. Zalar,
Tetrahedron Letters 44, 3251 (1964)
- 69) P.G. Gassmann, F.V. Zalar,
J. Amer. chem. Soc. 88, 2252 (1966)
- 70) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
Sauerstoffverbindungen I, 9
- 71) P.G. Gassman, persönl. Mitteilung
- 72) H. Gilman, S.A. Harris,
Recueil d. Trav. Chim. Pays-Bas 50, 1052 (1931)
- 73) L.F. Hatch, H.E. Alexander,
J. Amer. chem. Soc. 75, 1750 (1953)
- 74) G.A. Wiley, R.L. Hershkowitz, B.M. Rein, B.C. Chung,
J. Amer. chem. Soc. 86, 964 (1964)
- 75) "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
1964, S. 585
- 76) E. Lieber, T.S. Chao, C.N.R. Rao,
J. Org. Chem. 22, 238 (1957)
- 77) P.A.S. Smith, "Organic Reactions", Vol. III,
John Wiley and Sons, N.Y., 382 (1946)
- 78) K.E. Hamlin, A.W. Westen, "Organic Reactions", Vol. IX,
John Wiley and Sons, N.Y. 1 (1957)
- 79) J.H. Boyer, J. Amer. chem. Soc. 73, 5865 (1951)
- 80) L.M. Rice et al, ibid 75, 1750 (1953)
- 81) A.A. Morton, J. Hechenbleikner, ibid 58, 1697 (1936)
- 82) A.A. Morton, F. Fallwell jr, ibid 59, 2387 (1937)
- 83) Houben-Weyl, Bd. VIII, H. Henecka u.a., S. 655

- 84) J. Weinstock, J.Org. Chem. 26, 3511 (1961)
- 85) L. Tsai, T. Miwa, M.S. Newmann,
J. Amer. chem. Soc. 79, 2530 (1957)
- 86) J.C. Sheeman, W.A. Bolhofer, *ibid* 72, 2786 (1950)
- 87) H.R. Ing, R.H.F. Manske, J. Chem. Soc.
(London) 1926, 2348
- 88) J. Meinwald, P.G. Gassman, J.K. Crandall,
J. Org. Chem. 27, 3362 (1962)
- 89) E. Le Goff, J. Org. Chem. 29, 2048 (1964)
- 90) W.G. Dauben, G.H. Berezin,
J. Amer. chem. Soc. 85, 468 (1963)
- 91) a) E.J. Corey, H. Uda, J. Amer. chem. Soc. 85, 1788 (1963)
b) E.J. Corey, R.L. Dawson, *ibid* 85, 1782 (1963)
- 92) Organic Syntheses IV, 238
- 93) G. Wittig, F. Wingler, Liebigs Ann. Chem. 656, 18 (1962)
- 94) M.F. Dull, P.G. Abend, J. Amer. chem. Soc. 81, 2588 (1959)
- 95) E. Müller, H. Fricke, W. Rundel,
Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963)
- 96) W.v.E. Doering, W.R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963)
- 97) W.R. Roth, persönl. Mitteilung
- 98) a) W.T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson,
J. Chem. Soc. 1964, 1585
b) R.K. Armstrong, J. Org. Chem. 31, 618 (1966)
- 99) S. Winstein, J. Sonnenberg,
J. Amer. chem. Soc. 83, 3235 (1961)
- 100) H.E. Simmons, E.P. Blanchard, R.D. Smith,
J. Amer. chem. Soc. 86, 1354 (1964)
- 101) W.R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 21 (1964)

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1965
bis Februar 1967 im organisch-chemischen Institut
der Philipps-Universität Marburg/Lahn ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse,
unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand,
danke ich herzlich für die mir stets gewährte wissen-
schaftliche Beratung und Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für
ein gewährtes Stipendium.

Lebenslauf

Am 10. März 1938 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Max Pöhlmann und seiner Ehefrau Berta, geb. Feige, in Eschwege geboren.

Von Herbst 1944 bis März 1949 besuchte ich die Volksschule in Eschwege. Anschließend wurde ich Schüler der Friedrich-Wilhelm-Schule in Eschwege, wo ich im März 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1959 begann ich mit dem Chemie-studium an der Philipps-Universität in Marburg.

Im Mai 1962 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1964 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Von Januar 1965 bis Mai 1966 fertigte ich meine Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Kirmse an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Hafner, Hengge, Kautsky, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Richter, Sansoni, Schmid, Schmidt, Schultheiß, Walcher, Witt.

